

**Bougault, Joseph. - Étude d'un
procédé de dosage de l'antipyrine
basé sur son pouvoir absorbant pour
l'iode, en solution alcoolique et en
présence de sublimé**

1899.

Cote : BIU Santé Pharmacie Prix Laroze 1899

Concours pour le prix Laroze
juin 1899

Prix Laroze
1899

M^r J. Bougaud
pharmacien

47, quai de la Tourneville

Paris



1

Étude d'un procédé de dosage de l'Antipyrine basé sur son pouvoir absorbant pour l'Iode en solution alcoolique et en présence de sublimé : par M^r J. Boujault



L'étude de l'action de l'iode sur l'antipyrine dans
les conditions spéciales sur je me place ici, c'est-à-dire
en solution alcoolique et en présence de sublimé, constitue
le début d'un travail que j'ai entrepris sur l'application
de la réaction de Wiell (1) aux composés aromatiques,

(1) Je rappelle que la réaction de Wiell consiste à faire agir sur le corps
en expérience une solution alcoolique d'iode et de sublimé; il se agit avec
certains corps une absorption d'iode que l'on évale en titrant, après 2 h. de
contact, l'iode restant par l'hyposulfite de soude après addition préalable
d'un excès d'iodure de potassium.

Cette réaction est surtout employée pour l'essai de l'acide. On détermine
ainsi ce que l'on appelle le "titre" d'iode, c'est-à-dire le nombre de centig. d'iode
absorbés pour chaque gramme de corps gras.

sur l'étude du processus de la réaction et des produits qui
y prennent naissance.

J'ai reconnu ainsi qu'un grand nombre de composés
aromatiques, principalement les phénols, les amines, et
aussi les carbures terbibenzéniques absorbaient l'iode dans
ces conditions; tandis qu'un certain nombre d'autres, se
comportant généralement comme des corps saturés, tels que
eucalyptol, menthol, camphre, phénitrol, salicylate de méthyle
salol, ne l'absorbèrent nullement.

Dans cette réaction, l'absorption de l'iode donne toujours
naissance finalement à des produits de substitution iodée. J'ai
obtenus de cette façon des composés iodés du phénol, du thymol,
de la résorcine, de l'aniline etc.

Je signalerai en passant l'application de la réaction
de Wiell comme contrôle de la pureté de ~~certains~~ certains



2

produits n'absorbent pas l'iode, tels que menthol, terpine
methylol, salol, phénol et c. Ces corps, en effet, sont
suscceptibles, par suite de leur origine, d'être formés de
composés tels que, phénols, carbure trinitroxygène, qui eux
absorbent l'iode en grande quantité et dont la présence ne
peut être facile à déceler.

La même réaction peut être utilisée pour distinguer
le salicylate de méthyle pur de celui de gaulthérie, qui
contient toujours une petite quantité de carbure trinitroxygène,
et qui par suite absorbe de l'iode tandis que le salicylate
de méthyle n'en absorbe pas.

Bien que ces faits ne se rapportent pas directement à mon
sujet, j'ai cru devoir les signaler à cause de l'intérêt qu'ils
présentent pour le cas rapide de plusieurs produits pharmaceutiques.

Je reviens à l'antipyrine.

En appliquant la réaction de Michl à l'antipyrine, j'ai
trouvé un procédé très rigoureux de dosage de ce corps, et d'une
exécution simple et rapide. Ce procédé peut évidemment
être applicable qu'en l'absence de substances susceptibles d'agir
sur l'iode dans les mêmes conditions (phénols, amides, etc.), mais
même dans ce cas il peut servir, comme nous le verrons,
surtout pour doser l'antipyrine, au moins pour vérifier sa
pureté.

Pour mettre le plus de clarté possible dans l'exposé
du sujet, je le diviserai comme suit :

1. - Absorption de l'Iode par l'antipyrine en solution
alcoolique et en présence de sublimé.
2. - Dosage de l'antipyrine basé sur cette absorption.
3. - Application de ce procédé de dosage.
4. - Du composé iodé qui peut naître dans
cette réaction : iodantipyrine $C^{14}H^{11}I_2O$

- 3
5. - Sur la combinaison complexe $(C^{10}H^{11}IAz^2O)^2 HgI^2 \cdot HgCl_2 \cdot 2HCl$ qui prend naissance dans la réaction.
6. - Sur la proportion de sublimé nécessaire à la réaction.
7. - Sur la combinaison $(C^{10}H^{11}IAz^2O)^2 HgI^2 \cdot HCl$
8. - Action de l'iode sur l'antipyrine en présence :
a) de l'oxyde jaune de mercure, b) du bichlorure de mercure.
9. - Sur le processus de la réaction qui sert de base au dosage.

1. - Absorption de l'Iode par l'antipyrine en solution alcoolique et en présence de sublimé (publié, ainsi que le dosage qui en découle, dans le Journal de Pharm. et Ch. 1^{er} fév. 1898)

M. Baumeau (Bull. Soc. Chim. Bordeaux 1889, p. 148) a étudié l'action de l'iode en solution aqueuse dans l'iodeure de potassium sur l'antipyrine. Il a reconnu que lorsqu'on ajoutait goutte à goutte une solution 1/10 d'iode à une solution aqueuse d'antipyrine, les premières gouttes ajoutées étaient absorbées, l'iode devenant insoluble à l'empis d'amidon. Cette absorption est faible; d'après Baumeau, 1/2 d'antipyrine absorbe dans ces conditions, et à $t = 40^\circ$ environ 0.0836 d'iode. M. Baumeau propose d'utiliser ce dosage à l'essai rapproché de l'antipyrine.

Si, au lieu d'opérer en solution aqueuse, on opère, comme je l'ai fait, en solution alcoolique et en présence de sublimé, on constate une absorption d'iode beaucoup plus considérable. La réaction est de plus instantanée et quantitative.

J'ai fait un certain nombre d'essais dans le but de déterminer les conditions dans lesquelles se produisait cette absorption, et je suis arrivé à cette conclusion que la réaction qui se passe en solution alcoolique entre le corps : iode, antipyrine et sublimé, est telle qu'à une molécule d'antipyrine employée correspond très exactement une absorption d'une molécule d'iode, les proportions de sublimé pouvant varier dans d'au

4
grands limiter sans changer les résultats (voir plus loin p. 10, 6°)
A 1 gr. d'antipyrine correspond donc une absorption de
1 gr 3/4 d'iode.

2. Dosage de l'antipyrine.

En me basant sur ces faits, je propose un dosage de
l'antipyrine que l'on peut effectuer comme suit :

Solutions à employer :

Iode chimique pur	1 gr 3/4
Alcool à 95°	100 cc
Bichlorure de mercure	2 gr 50
Alcool à 95°	100 cc
Antipyrine	1 gr
Alcool à 95°	100 cc

A 20 cc de la solution d'antipyrine, on ajoute 20 cc de la
solution de bichlorure de mercure, puis, goutte à goutte, à
l'aide d'une burette graduée, la solution d'iode jusqu'à
apparition d'une faible coloration jaune persistante, indiquant
la présence d'un excès d'iode. La réaction est instantanée et
le dosage s'effectue aussi rapidement que le dosage de
l'iode par l'hyposulfite de sodium.

D'après le titre des solutions employées, on voit
que les solutions d'iode et d'antipyrine se correspondent
exactement, et que, par conséquent, si l'antipyrine à essayer
est pure, il faudra employer 20 cc de la solution d'iode pour
atteindre le terme de la réaction; dans tous les cas, le
nombre de centimètres employés multiplié par 9, donnera le
nombre de grammes pour 100 d'antipyrine pure contenue
dans l'échantillon à analyser.

On comprend sans peine qu'on peut, si vers un
arsenal de l'antipyrine pure, doser la quantité d'iode par
centimètre dans un iode quelconque. Cette remarque peut être
utile pour un pharmacien qui n'a pas toujours à sa
disposition une solution titrée d'hyposulfite de sodium, et qui

5
5
poudre pure de l'antipyrine pure, qu'il est facile de se procurer, le rendre compte de rapidité de la valeur de l'iodo qu'il achète. Pour cela, il n'a pas à procéder, qu'à faire une pure mesure d'antipyrine, sur le sublimé, je le répète, peut être employé un grand xiv sans inconvénient.

Il ajoutera que l'ordre dans lequel on opère le mélange des solutions n'a pas d'influence sur le résultat.

On peut, par exemple, tout aussi bien, mélanger d'abord la solution d'iodo à la solution de sublimé et ajouter la solution d'antipyrine à l'aide de la burette graduée. Le terme de la réaction est indiqué ici par la décoloration complète de la liqueur.

Voici quelques résultats obtenus par la méthode décrite ci-dessus :

Solution d'iodo pesant 2g. 947	Trouvé : 2g. 990
----- 3.03f	----- 3g. 034.

3. Applications de ce procédé de dosage. — L'hyppnal et la salipyrine, sont, comme on sait, des combinaisons moléculaires à molécule de l'antipyrine, pour l'hyppnal, avec l'hydrate de chloral, pour la salipyrine avec l'acide salicylique; or l'hydrate de chloral n'agit pas sur l'iodo et l'acide salicylique ne l'absorbe qu'au bout d'un temps assez long, on pourrait donc espérer doser l'antipyrine dans ces composés avec la même facilité que lorsqu'il est isolé. Il en est ainsi en effet.

Le dosage s'effectue de tous points comme il a été indiqué pour l'antipyrine, il suffit de rappeler que à 1g. d'hyppnal correspond une absorption d'iodo de 0.718f et à 1g. de salipyrine ----- 0.7791

Le même dosage se peut effectuer lorsqu'il s'agit de combinaisons de l'antipyrine avec des corps qui, comme les phénols par ex., absorbent immédiatement une certaine

quantité d'iode.
 A propos je ferai remarquer que dans le cas de la présence
 de corps agissant sur l'iode (phénols etc), l'antipyrine ne peut
 le dosage précédent ne pouvant s'appliquer au point de vue quantitatif,
 conserver cependant une certaine valeur au point de vue qualitatif;
 en effet, dans ce cas, la quantité d'iode absorbé est différente et
 l'absorption de l'iode au lieu d'être instantané se fait lentement
 et peut demander plusieurs heures: à ces 2 caractères il est sûr
 de reconnaître l'impureté de l'antipyrine essayée.

Ce dosage de l'iode par l'antipyrine reçoit
 une application immédiate dans la détermination de l'indice d'essai
 des matières grasses et des essences. On sait que pour cette
 détermination on met en présence une quantité connue de la
 substance (graisse ou essence) ~~avec~~ la solution iodo-chloro-mercureuse
 de Hübl, puis après 2h. de contact, on titre l'excès d'iode avec
 l'hypo-sulfite après addition d'un excès d'iodure de potassium.
 Or il arrive que lorsqu'on opère ainsi, principalement avec
 les essences, la fin du titrage est indiquée par ce que nul
 iode n'apparaît dans la liqueur après la décoloration totale
 par l'hypo-sulfite de soude. Si au lieu de titrer l'iode
 à l'hypo-sulfite, on le titre à l'antipyrine, cette réapparition
 d'iode ne se produit pas.

De reste, ce titrage à l'antipyrine n'entraîne aucune
 complication; au contraire, il n'est même pas besoin d'ajouter
 d'iodure de potassium, et la liqueur qui contient toujours un
 excès de sublimé est tout prête pour recevoir l'antipyrine.

Je ferai remarquer également qu'il vaut mieux, au
 lieu de verser l'antipyrine dans l'iode jusqu'à décoloration, ajouter
 d'abord un excès connu d'antipyrine, puis une solution alcoolique
 d'iode de titre connu; et ceci, parce que dans ce dernier cas,
 on s'aperçoit ^{par la coloration de la liqueur} si on a dépassé notablement le terme de la réaction
 par la coloration de la liqueur, ce que rien ne vaient indiquer
 dans la première façon d'opérer.

7
4°. — Du composé iodé qui prend naissance dans la réaction :

Iodantipyrine. $C^{11}H^{11}IA_3^2O$. —

Le composé iodé de l'antipyrine qui prend naissance dans la réaction est le monoiodantipyrine découverte par Wittman en 1887, qui l'obtint par l'action du chlorure d'iode sur l'antipyrine en solution dans l'acid chlorhydrique (Berichte d. d. Gesellsch. t. 18. p. 1612)

D'après l'auteur c'est un corps cristallin de beau blanc en aiguilles brillantes et fond à 160° en un liquide blanc. Il est très peu soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans le chloroforme, et soluble dans l'éther.

On peut retirer l'iodantipyrine de la solution qui a servi au dosage indiqué plus haut, mais lorsqu'on a en vue la préparation de l'iodantipyrine, il est plus avantageux d'opérer une solution plus concentrée

En poids :

Antipyrine	1,88
Iode	2,14
Substance	2,50

On dissout séparément chaque corps dans $30cc^3$ d'alcool à 95°, on mélange et on abandonne au repos. Il ne tarde pas à se précipiter un corps blanc cristallin, blanc légèrement jaunâtre qui renferme l'iodantipyrine combinée avec $HgCl^2$, HgI^2 et HCl . Ce corps de formule $(C^{11}H^{11}IA_3^2O)^4HgI^2.HgCl^2.2HCl$ (voir plus bas p. 9, 5°) est traité à chaud par une solution aqueuse d'iodure de potassium additionnée d'un peu d'ammoniaque ou de carbonate de soude, il est ainsi complètement débarrassé : $HgCl^2$, HgI^2 se dissolvent et il reste l'iodantipyrine pure qui très peu soluble à froid se dépose complètement pendant le refroidissement.

Ce corps présente bien les propriétés de celui décrit par Wittman, toutefois j'ai trouvé comme point de fusion 178° au lieu de 160° .

Il ne forme pas de sels avec les acides ; l'acid chlorhydrique même dilué ($1/5$) le décompose lentement avec mise en liberté d'iode.

Le dosage de l'iode m'a donné les résultats suivants.

Iode %	I	II	Calcul. p. $C^{14}H^{11}N_3O^+$
	40.44	40.64	40.44.

Après un besoin de connaître la solubilité dans l'eau de l'iodantipyrine à la température ordinaire pour le dosage en corps dans les composés complexes qu'il forme avec les sels mercuriques, j'ai effectué cette détermination pour $t = 17^\circ$; j'ai trouvé 0,9080 pour 100 cc.

On peut aussi dans l'antipyrine préparer l'iodantipyrine par une autre méthode qui présente l'intérêt de pouvoir être appliquée au dosage approché de l'antipyrine et qui pourra peut-être être utilisée dans certains cas et ne se prêtant pas au dosage précis décrit plus haut. L'iodantipyrine se forme en effet par l'action de l'iode sur l'antipyrine en solution aqueuse en présence d'acétate de soude. Étant donné la faible solubilité de l'iodantipyrine, le rendement est presque théorique et en tenant compte de cette solubilité on peut arriver à un dosage assez approché de l'antipyrine en pesant le composé iodé formé.

On dissout 10 gr. d'antipyrine dans 50 cc d'eau dist.; on ajoute 30 g. d'acétate de soude crist., on porte à l'ébullition et on ajoute peu à peu 13 g. d'iode dissous dans l'iodeure de potassium. L'iode est absorbé rapidement et il se dépose de l'iodantipyrine; on s'arrête lorsque l'iode ne s'est plus absorbé; la quantité nécessaire pour arriver à ce résultat s'éloigne peu du chiffre correspondant à 2 at. d'iode pour un molécule d'antipyrine, soit ici 13 g.

On laisse refroidir complètement et on recueille l'iodantipyrine déposée; on la lave à l'eau dist. et on sèche.

9) 5. - Pour la combinaison complexe $(C^{14}H^{11}IA_3O^8)^4 HgI^2 HgCl^2 \cdot 2HCl$ qui prend naissance dans la réaction.

Nous avons vu plus haut (p. 7.) la préparation de ce composé qui a servi à obtenir l'iodantipyrine. Il prend naissance par l'action de l'iode sur l'antipyrine en présence de sublimé et en solution alcoolique; lorsque la solution est suffisamment concentrée il se dépose cristallisé, sinon il est impossible de l'obtenir par cause de l'extreme facilité avec laquelle il se décompose lorsqu'il se dissout.

Préparé comme on l'a dit p. 7, il se dépose en cristaux prismatiques allongés, blancs, légèrement jaunâtres. Il fond à 140° en se décomposant. Il est peu soluble dans l'alcool froid. L'alcool bouillant le dissout, de l'iode libre apparaît dans la solution qui se colore en brun; par refroidissement, la solution se décolore, l'iode se combine et le précipité réapparaît cristallisé et incolore. Si on le dissout très rapidement, on voit aussitôt apparaître une teinte rose du bioxyde de mercure, et l'acide chlorhydrique passe en solution avec un peu de sel mercurique. L'éther le dissout pas et se précipite pas le dissout.

L'hydroforme le dissout et se colore en violet, se l'iode étant mis en liberté, est vite précipité dans ce cas et ^{comme} ~~est~~ dans le cas de la dissociation par l'alcool et bouillant, de l'action de l'acide chlorhydrique sur les autres produits de la dissociation.

La solution aqueuse d'iodure de potassium le dissout aussi très rapidement et complètement. Si l'on a soigné de neutraliser l'acide chlorhydrique par un peu d'ammoniaque ou de carbonate de soude pour empêcher son action décomposante dont j'ai parlé tout à l'heure, on obtient comme résidu l'iodantipyrine pure (voir plus haut p. 7.)

Pour arriver à établir la formule de ce corps, j'ai dosé avec précision le mercure, le chlore et l'iode et ainsi approximativement l'iodantipyrine que j'ai pu en extraire par la solution aqueuse d'iodure de potassium.

Voici les résultats obtenus :

	I	II	III	Calculé pour (C ¹⁴ H ¹⁴ I ₂ O) ⁴ HgI ² . HgCl ² . 2HCl
Hg	19.57	19.29	19.32	19.47
I	36.65	"	36.15	37.10
Cl	7.21	7.50	7.14	6.91
C ¹⁴ H ¹⁴ I ₂ O	60.09	"	"	61.15

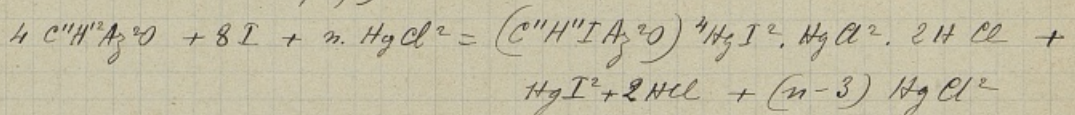
Ces chiffres combinés avec les réactions de débouchement dissolvant avec l'eau, l'alcool, le chloroforme et les plus hautes mères conduisent à la formule (C¹⁴H¹⁴I₂O)⁴HgI². HgCl². 2HCl.

Pour achever la vérification de cette formule qui m'a coûté beaucoup de peine à établir, j'ai reproduit ce corps de synthèse en partant des corps isodantipyrine, bisodan o-murine, sublimé et acide chlorhydrique employés dans les proportions indiquées par la formule et naturellement en milieu alcoolique, puis que ceux seulement dans ces conditions dans que le corps est stable ; j'ai en effet obtenu le composé en question.

J'ajouterais encore au sujet de ce composé curieux, que comparativement à ce que pourrait faire croire sa grande instabilité en solution, il est parfaitement stable une fois isolé à l'état sec. J'en ai conservé depuis plusieurs mois sans précautions spéciales que un reste inaltéré.

6i. - Sur la quantité de sublimé nécessaire à la réaction.

La formation du composé $\text{Add}(\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{I}_2\text{O})^4\text{HgI}^2\text{HgCl}^2.2\text{HCl}$, dont je viens d'établir la formule, conduit, en tenant compte de ce fait que 1 mol. d'antipyrine absorbe 2 at. d'iode, à l'équation suivante :



On voit donc, en admettant cette formule que pour 4 mol. d'antipyrine et 8 at. d'iode, 3 mol. de sublimé seulement entrent en réaction. J'ai voulu alors vérifier si cette quantité de sublimé était suffisante pour l'accomplissement de la réaction.

J'ai pris alors :

Iode	2.940	disous	dans	30cc.	d'alcool	à	9/°
Sublimé	2.032			id.			id.
Antipyrine	1.880			id.			id.

Les solutions étant mélangées, il s'en forme au bout de peu de temps un précipité cristallin identique au composé $(C^{11}H^{11}IA_3O^2)^2 HgI^2 \cdot HgCl^2 \cdot 2HCl$.

Si l'on diminue la proportion de sublimé, la formation du corps précité est plus possible, cependant avec les proportions indiquées de 2 mol. de $HgCl^2$ pour 4 mol. d'antipyrine, l'absorption de l'iode a encore lieu dans les mêmes proportions, mais beaucoup plus lentement, et une telle quantité de sublimé ne suffirait pas pour permettre le dosage de l'antipyrine tel que je l'indique. Il faut au moins $3HgCl^2$ pour 4 mol. d'antipyrine; mais il n'y a pas à craindre d'en employer un excès; j'ai vérifié que 3 et 4 fois cette proportion me réussissent parfaitement.

7. — Du composé $(C^{11}H^{11}IA_3O^2)^2 HgI^2 \cdot HCl$.

Quand on fait agir l'iode _(8 atomes) sur l'antipyrine _(4 mol.) en présence de sublimé (2 mol.), on n'est de voir que l'absorption avait encore lieu quoique plus lentement, mais on obtient une combinaison différente de l'iodantipyrine avec les sels mercuriques.

Prends suivant les proportions indiquées ci-dessus :

Antipyrine	1.880	disous	dans	30cc.	d'alcool	à	9/°
Sublimé	1.377			id.			id.
Iode	2.940			id.			id.

tant les mélanges que les solutions, on obtient au bout de peu de temps un précipité cristallin d'un beau jaune, présentant le même aspect cristallin que le corps $(C^{11}H^{11}IA_3O^2)^2 HgI^2 \cdot HgCl^2 \cdot 2HCl$ sans il diffère par la couleur.

Ce nouveau corps fond à 130° en se décomposant.

Il est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool

bouillans qui le dissout, de brome libre apparaissant dans la liqueur qui se colore en brun; par refroidissement cette coloration disparaît et le corps se précipite inaltéré.

Si on le dissout très rapidement et la coloration du HgI^2 apparaît aussitôt.

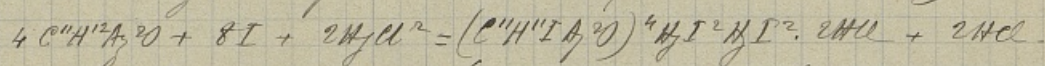
Le brome pur le dissout également et se colore en violet. Le soluté aqueux d'iode de potassium légèrement alcalin se décompose complètement et laisse comme résidu bioantipyrine dans l'eau.

Le ^{analyse} du mercure, du chlore et de l'iode a fourni les résultats suivants:

	I	II	III	Calcul pour $(C^{11}H^{11}N_2O)^2HgI^2 \cdot 2HCl$
Hg	17.94	17.90	17.85	17.87
Cl	"	3.30	3.37	3.17
I	"	41.35	41.20	41.42

La réaction de ce corps, comme nous venons de le voir, se rapproche absolument celle de $(C^{11}H^{11}N_2O)^2HgCl^2 \cdot HgI^2 \cdot 2HCl$, mais sa composition le rapproche beaucoup. En sachant la formule $(C^{11}H^{11}N_2O)^2HgI^2 \cdot HgI^2 \cdot 2HCl$ on voit en effet qu'il se diffère du premier que par le remplacement de $HgCl^2$ par HgI^2 .

Par analogie on peut écrire la formule de réaction:



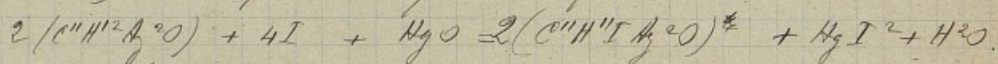
J'ai aussi préparé par synthèse le composé en question, en mélangeant des solutions alcooliques des corps: bioantipyrine, bioiodure de mercure et acide chlorhydrique, pris dans les proportions indiquées par la formule $(C^{11}H^{11}N_2O)^2 HgI^2 \cdot HCl$.

8° Action de l'Iode sur l'antipyrine en présence: a) de l'oxyde jaune de mercure; b) du bioiodure de mercure.

a). - Si on remplace le sublimé, par dans l'action de l'iode sur l'antipyrine, par l'oxyde jaune de mercure, on obtient encore la formation d'iodoantipyrine et l'absorption de l'iode se fait dans les mêmes rapports: 2 at. d'iode pour 1 mol. d'antipyrine.

Faisons dissoudre 1,88 d'antipyrine dans 30c. d'alcool à 95°, ajoutons-y 2g. environ d'oxyde jaune de mercure finement pulvérisé, puis peu à peu 2,54 d'iode dissous dans 30c. d'alcool à 95°; l'iode s'absorbe très rapidement, l'oxyde jaune se dissout en grande partie, puis il se forme peu à peu et se dépose du biiodure de mercure. Si on évapore après avoir séparé l'excès d'iode et le biiodure déposé, on obtient de l'iodantipyrine et un peu de biiodure resté dissous.

La réaction est représentée par la formule :



On voit que l'oxyde jaune pourrait parfaitement remplacer le sublimé pour la formation de l'iodantipyrine, mais le dosage pratiqué avec insolubilité empêche de l'employer communément pour le dosage.

b). Si enfin, on remplace le sublimé par le biiodure de mercure, on obtient encore la formation de l'iodantipyrine; mais cette fois la réaction est plus lente et moins facile à régler au point de vue quantitatif.

Faisons dissoudre 1,88 d'antipyrine dans 150c. d'alcool à 95°, ajoutons environ 7g. de biiodure de mercure, puis peu à peu en agitant 2,54 d'iode dissous dans 30c. d'alcool à 95°. L'iode s'absorbe lentement; au bout de 10' environ lorsque l'absorption paraît complète, on sépare par le filtre l'excès de biiodure et on abandonne à la cristallisation. Bientôt il se forme une belle cristallisation de longs prismes jaunes foncés qui représentent une combinaison de l'iodantipyrine avec le biiodure de mercure $(C^{11}H^{11}N^2O)^2 HgI^2$. Ce corps fond à 130°. Il est insoluble dans l'eau froide; si on bouillonne le décomposé lentement ou en dissolvant une petite quantité, au bout d'un certain temps d'ébullition, la partie qui se dissout fond en un liquide jaune brunâtre, mais à aucun moment on ne voit la couleur rouge du biiodure.

Il est peu soluble dans l'alcool, le chloroforme le dissout en partie en le décolorant; vers la partie dissoute abandonnée par évaporation un amorphe de jaune brunâtre.

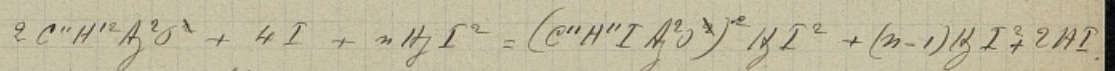
Aucune des solutions d'iode et de potassium ne le décompose que difficilement en iodantipyrine et bisisode de mercure.

Les dosages d'iode et de mercure ont donné les résultats suivants:

	I	II	Théorie pour (C ¹¹ H ¹² I ₂ O ²) ² HI ²
Hg	18.50	18.64	18.48
I	47.50	47.36	46.95

Je dois ajouter que je n'ai pu réussir à obtenir ce corps en mélangeant des solutions alcooliques, même bouillantes, d'iodantipyrine et de bisisode de mercure, il s'en trouve séparés des cristaux séparés d'iodantipyrine et de bisisode, mais jamais il n'y a une combinaison.

On peut interpréter la formation de ce composé de la façon suivante:



On constate en effet que les comp-mères sont acides, elles contiennent de l'acide iodhydrique, une additionnée d'oxyde jaune, celui se dissout et il se dépose du bisisode de mercure.

9°. Sur le processus de la réaction qui sert de base au dosage.

En me basant sur l'ensemble des réactions étudiées plus haut et la composition des corps qui y prennent naissance je crois pouvoir interpréter de la façon suivante l'action de l'iode sur l'antipyrine en solution alcoolique et en présence de sublimé. L'antipyrine, en vertu de sa nature de corps non saturé fixe 2 at. d'iode pour former un corps instable C¹¹H¹²I²O². Ce composé tend à perdre HI pour former le composé de substitution monosidé; ce qui a lieu dès qu'on le met en présence d'un corps susceptible de se combiner à HI. La réaction est en fait d'autant plus rapide

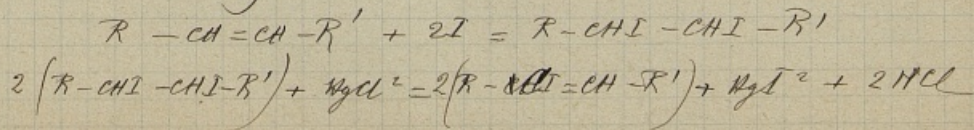
19 - que le corps chargé d'iodure HI a plus d'affinité pour lui. C'est ainsi qu'avec HgO , $HgCl^2$ la réaction est très facile; avec HgI^2 elle est plus lente et moins nette, ce qui s'explique par la peu d'énergie mise en jeu dans la combinaison de HgI^2 avec HI.

Je dois appeler ici, sans que j'aie l'intention de le discuter longuement, que plusieurs auteurs qui se sont occupés des réactions secondaires qui se passent au sein de la solution iodochloromercurique de Will et du processus réaction de cette solution sur les corps gras, ont fait jouer le rôle principal dans l'absorption de l'iode à des corps intermédiaires résultant d'après eux de l'action de l'iode sur le sublimé. Pour M. Ephraïm (Zetsch. f. angew. Chemie 1895, 284), c'est fixe la chlorure d'iode qui joue le principal rôle dans la fixation d'iode sur les matières grasses.

Pour M. Wijs (Zetsch. f. angew. Ch. 1898 p. 291) c'est l'aide hypoiodeux.

Je n'enterai pas ici dans le détail des expériences qui ont été faites par ces auteurs, et qu'il serait nécessaire de développer pour discuter leur manière de voir. Je ferai seulement remarquer que mon explication a, sur celle de M. Ephraïm et de M. Wijs, l'avantage d'embrasser plus de faits, puisqu'elle explique également les actions de l'iode sur l'antipyrine en présence du bichlorure de mercure, ce dans lequel il ne saurait être question de chlorure d'iode et où la présence de l'aide hypoiodeux est très hypothétique. De reste, elle se leur offre en rien comme simplicité et ne fait entrer en jeu que des corps sur la présence desquels on ne peut élever de doute.

On l'adopte pour tous les corps où la réaction de Will est applicable, on peut résumer par les deux équations suivantes, l'essence de la réaction :



Conclusions.

J'ai résumé les principaux points du travail qui précède.

1^o - J'ai montré que lorsque on appliquait à l'antipyrine la réaction de Hehl, c.-à-d. l'acide iodique agit l'iod sur l'antipyrine en présence de sublimé et en solut. alcoolique, l'iod est absorbé dans la proportion de 2at. d'Iod pour 1 mol. d'antipyrine.

J'ai institué sur cette réaction un procédé de dosage rigoureux d'antipyrine.

2^o - J'ai appliqué ce procédé de dosage à l'hypnalite et la salipyrine, l'indiquant également l'usage que on en pourrait faire dans la détermination de l'iodure d'iod pour remplacer le titrage à l'hypo-sulfite.

3^o - J'ai constaté que, conformément à ce que j'avais déjà remarqué pour de nombreux composés aromatiques, c'est un composé de substitution iodée qui prend naissance dans cette réaction, et pour le cas actuel : l'iodoantipyrine.

J'ai complété l'étude de ce corps et donné de nouveaux procédés de préparation, dont l'un remarquable par sa simplicité et son rendement théorique.

4^o - En étudiant le processus de cette réaction j'ai isolé plusieurs corps nouveaux intéressants sous les conditions si limitées dans lesquelles ils sont susceptibles de se former, et par leur constitution spéciale, ce sont : $(C^{10}H^{11}I_2O)^2 \cdot H_2I^2 \cdot H_2Cl^2 \cdot 2HCl$
et $(C^{10}H^{11}I_2O)^2 \cdot H_2I^2 \cdot HCl$

J'ai aussi obtenu le corps $(C^{10}H^{11}I_2O)^2 \cdot H_2I^2$.

5^o - Enfin, en supprimant le processus d'action, bien étudié pour l'antipyrine, identique dans le cas des autres substances où la réaction de Hehl est applicable (à quel est probable, au moins dans les grandes lignes) j'ai donné une explication rationnelle et basée sur des faits d'expérience, de cette série de processus de cette réaction encore peu connue jusqu'ici.



J. Bouquet