

La méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6, réactif microqualitatif de l'antimoine

WENGER, Paul Eugène Etienne, DUCKERT, Roger, BLANCPAIN, Claude Paul

Abstract

La méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 permet de déceler les ions de l'antimoine, en présence de tous autres cations et anions. Les conditions de ph (ph = 4) sont à observer rigoureusement. Ce nouveau réactif est avantageusement utilisé dans la méthode d'analyse à la touche ou par empreinte. Les limites de sensibilité sont: en godet 0,2 γ ; sur papier gélatine 0,5 γ ; sur papier filtre 0,8 γ .

Reference

WENGER, Paul Eugène Etienne, DUCKERT, Roger, BLANCPAIN, Claude Paul. La méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6, réactif microqualitatif de l'antimoine. *Mikrochimica acta*, 1938, vol. 3, no. 1, p. 13-20

DOI : 10.1007/BF01471646

Available at:

<http://archive-ouverte.unige.ch/unige:106291>

Disclaimer: layout of this document may differ from the published version.



UNIVERSITÉ
DE GENÈVE

MIKROCHIMICA ACTA

ORGAN FÜR REINE UND ANGEWANDTE MIKROCHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-HALLE · R. ABEL-WIEN · F. ALTEN-BERLIN · S. AUGUSTI-SALERNO · A. J. BAILEY-ST. PAUL · R. BERG-KÖNIGSBERG · M. BERGMANN-NEW YORK · E. BEUTEL-WIEN · G. BLIX-UPSALA · J. H. DE BOER-EINDHOVEN · M. BOETIUS-DRESDEN · P. BOGDAN-JASSY · H. BORSOOK-PASADENA · E. R. CALEY-PRINCETON · N. D. COSTEANU-CERNAUTI · O. DAFERT-WIEN · P. W. DANCKWORTT-HANNOVER · G. DENIGS-BORDEAUX · H. J. DEUTICKE-BONN · W. DIEMAIR-MÜNCHEN · Z. DISCHE-WIEN · E. DITTLER-WIEN · E. EEGRIWE-RIGA · R. EHRENBERG-GÖTTINGEN · E. EPSTEIN-WIEN · J. ERDŐS-BUDAPEST · H. v. EULER-STOCKHOLM · R. FABRE-PARIS · F. FALTIS-WIEN · A. FISCHER-KOPENHAGEN · H. FISCHER-BERLIN · C. H. FISKE-CAMBRIDGE-BOSTON · A. FRANKE-WIEN · CL. FROMAGEOT-LYON · L. FUCHS-WIEN · N. H. FURMAN-PRINCETON · M. FURTER-ZÜRICH · O. FÜRTH-WIEN · A. GLAZUNOV-PRIBRAM · E. GLEDITSCH-BLINDERN-OSLO · W. C. DE GRAAFF-UTRECHT · R. GRENGG-WIEN · PH. GROSS-ISTANBUL · L. HACKSPILL-PARIS · F. L. HAHN-QUITO · M. HAITINGER-WIEN · L. T. HALLETT-ROCHESTER · F. HAURowitz-PRAG · PH. B. HAWK-NEW YORK · F. HECHT-WIEN · K. HÖFLER-WIEN · H. HOLTER-KOPENHAGEN · L. VAN ITALLIE-LEIDEN · H. JANSCH-WIEN · G. JOACHIMOGLU-ATHEN · P. KARBNER-ZÜRICH · A. KLEMENC-WIEN · J. KNOPBRÜNN · A. S. KOMAROWSKY-ODESSA · P. KRUMHOLZ-WIEN · S. KÜHNEL-HAGEN-KOPENHAGEN · H. LEITMEIER-WIEN · K. LINDERSTRÖM-LANG-KOPENHAGEN · G. G. LONGINESCU-BUCURESTI · G. LUNDE-STAVANGER · G. E. F. LUNDELL-WASHINGTON · K. L. MALJAROFF-MOSKAU · H. MARK-WIEN · A. MARTINI-ROSARIO · A. MAYRHOFER-WIEN · J. MEYER-BRESLAU · G. v. MIKÓ-DEBRECEN · A. v. MURALT-BERN · K. NOSAKA-TOKIO · F. PANETH-LONDON · W. PAULI-WIEN · F. RAPPAPORT-WIEN · P. RÂY-CALCUTTA · L. ROSENTHALER-BERN · O. RUFF-BRESLAU · L. RUZICKA-ZÜRICH · K. SAKAGUCHI-TOKIO · B. B. SANDELL-MINNEAPOLIS · T. SASAKI-TOKIO · G. SCHENCK-HEIDELBERG · H. SCHMALFUSS-HAMBURG · A. SCHÖBERL-WÜRZBURG · E. SCHULEK-BUDAPEST · J. SCHWAIBOLD-MÜNCHEN · M. SHIOTRI-TOKIO · G. F. SMITH-URBANA · S. P. L. SØRENSEN-KOPENHAGEN · G. SPACU-CLUJ · E. SPÄTH-WIEN · L. W. STAPLES-OREGON · E. STARKENSTEIN-PRAG · A. J. STERNHAUER-LEIDEN · A. STOOK-BERLIN · N. STRAFFORD-MANCHESTER · R. STREBINGER-WIEN · L. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · A. v. SZENT-GYÖRGYI-SZEGED · H. TAUBER-FLORENCE · TH. A. THOMSON-DUNEDIN · V. M. TRIKOTJUS-SIDNEY · KW. F. TSENG-SHANGHAI · S. E. VEIBEL-KOPENHAGEN · F. VIEBÖCK-WIEN · E. WALDSCHMIDT-LEITZ-PRAG · E. M. P. WIDMARK-LUND · J. H. YOE-VIRGINIA · F. ZARIENICKY-WIEN · R. ZEYNEK-PRAG · C. ZENGHELIS-ATHEN

REDIGIERT VON

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · G. BERTRAND-PARIS · H. V. A. BRISCOE-LONDON · B. L. CLARKE-NEW YORK · H. EPPINGER-WIEN · F. FEIGL-WIEN · F. FISCHLER-MÜNCHEN · I. M. KOLTHOFF-MINNEAPOLIS · C. W. MASON-ITHACA · J. W. MATTHEWS-LONDON · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · I. K. PARNAS-LEMBERG · R. WASICKY-WIEN · P. WENGER-GENÈVE · H. H. WILLARD-ANN ARBOR · H. ZANGGER-ZÜRICH

ORGAN DER

ÖSTERREICHISCHEN MIKROCHEMISCHEN GESELLSCHAFT
UND DES MICROCHEMICAL CLUB (GREAT BRITAIN)

Sonderabdruck aus Band III, 1. Heft

P. Wenger, R. Duckert et Cl. P. Blancpain:

La méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6, réactif
microqualitatif de l'antimoine



Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université de Genève.

La méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6, réactif microqualitatif de l'antimoine.

Par

P. Wenger, R. Duckert et Cl. P. Blanpain.

(Eingegangen am 9. Oktober 1937.)

L'un de nous a mentionné et décrit dans les *Helvetica Chimica Acta*¹ la méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 comme un réactif sélectif des éléments du groupe de l'antimoine. Ce corps qui, dans certaines conditions analytiques, peut devenir spécifique du cation Sb^{+++} , nous a paru suffisamment intéressant pour en faire l'étude analytique complète. Celle-ci sera résumée dans un article à paraître au mois de décembre dans les *Helvetica Chimica Acta*. Cependant nous tenons à donner ici les conditions dans lesquelles la méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 peut servir de réactif microanalytique qualitatif, soit pour déceler l'antimoine lorsqu'il est seul, soit pour l'identifier au milieu des éléments de son groupe.

Comme il a été rappelé dans l'article déjà cité, c'est l'étude de *F. Feigl*² sur la pyrocatéchine et le pyrogallol qui nous a incité à poursuivre nos recherches; en effet Mr. *Feigl* lui-même nous a dit ne pas être absolument satisfait du pyrogallol en temps que réactif quantitatif de l'antimoine; nous pensions donc qu'en appliquant son hypothèse, qui s'est révélée exacte, à une molécule plus grande, il serait possible de trouver un réactif d'un emploi plus pratique.

Pour ce qui est du dosage quantitatif de l'antimoine, disons, tout de suite, que nous n'avons pas réussi à mettre au point un réactif très commode, étant donné la trop petite différence de solubilité entre le réactif et le complexe antimonié.

Par contre pour l'analyse qualitative, nous avons constaté que la méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 peut rendre de grands services, notamment dans les méthodes dites «à la touche».

¹ *R. Duckert*: *Helv. chim. Acta* **20**, 362 (1937).

² *F. Feigl*: *Ztschr. analyt. Chem.* **64**, 42 (1924); voir aussi *H. Causse*: *Compt. rend. Acad. Sciences* **114**, 1072 (1892), *Ann. Chim.* (7), **14**, 526 (1898), et *H. Causse* et *C. Bayard*: *Compt. rend. Acad. Sciences* **115**, 507 (1892).

Partie expérimentale.

Nous résumons en quelques paragraphes, celles de nos expériences qui sont en rapport direct avec l'étude du nouveau réactif.

Préparation du réactif (méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6).

Nous donnons brièvement le mode de préparation de la fluorone, qui ne se trouve pas dans le commerce. Pour plus de détails consulter la note de *R. Duckert*¹ et l'article de *C. Liebermann* et *S. Lindenbaum*.² Pour des raisons purement pratiques certains détails ont été un peu modifiés.

Le produit de départ est le triacétyl-trihydroxy-1,2,4-benzène, qui figure dans le catalogue de *Merck*, mais que nous avons préparé par la méthode de *Thiele*.³

On dissout, à température aussi basse que possible, 10 g. de triacétyl-trihydroxy-benzène, dans 100 c. c. d'alcool éthylique à 95% et dans 100 c. c. acide sulfurique à 15%. Sitôt que la dissolution est terminée, on laisse refroidir, puis on ajoute 10 c. c. de paraldéhyde.

La solution, primitivement jaune verdâtre, devient rouge à reflets or et présente une fluorescence verte. Après quelques jours, le sulfate de la fluorone, rouge orangé cristallise.

La purification se fait par dissolution au réfrigérant à reflux, dans l'alcool éthylique, additionné d'une à deux gouttes d'acide sulfurique concentré, et par réprécipitation par l'eau chaude.

On obtient alors la fluorone libre.

Caractéristiques.

La méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 se présente sous l'aspect d'une poudre rouge foncé, à léger éclat métallique après dessiccation. Elle n'a pas de point de fusion; elle charbonne à haute température, mais à 320°, la décomposition n'est que partielle. Ce corps, contrairement au pyrogallol et à l'oxyhydroquinone, n'est pratiquement pas oxydable par l'oxygène de l'air, en solution alcaline.

Solubilité.

La fluorone, base libre, est à peine soluble dans l'eau en rouge-orangé (inférieur à 1:10000); en présence d'acides (chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, et acétique), la solubilité augmente beaucoup et la coloration tend vers le rouge sombre. Par dilution, toutes ces solutions présentent une forte fluorescence verte.

¹ *R. Duckert*: Helv. chim. Acta **20**, 362 (1937).

² *C. Liebermann* et *S. Lindenbaum*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1177, 2731 (1904).

³ *J. Thiele*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1247 (1898).

En milieu alcalin, la fluorone donne un sel rouge fuchsine très intense.

En présence de tampons, la base précipite presque totalement.

Tandisque les hydrocarbures et les halogénures acycliques ne dissolvent pas la fluorone, les corps organiques à fonctions oxygénées (alcools, cétones, éthers . . .) la solubilisent nettement. Les alcools méthylique et éthylique, légèrement acidulés par l'acide sulfurique, sont les meilleurs dissolvants (0,4%).

Le sulfate de la base, qui forme des aiguilles orange, est plus soluble que la base elle-même (0,6%).

La fluorone comme réactif qualitatif de l'antimoine.¹

Nos recherches sur les réactions de la fluorone ont porté sur 70 cations et 45 anions, solubilisés dans des milieux de p_H variés.

Cette étude très complète nous a permis de trouver des réactions positives avec certains éléments qui diminuent, à première vue, la spécificité de la fluorone vis-à-vis de l'antimoine. Cependant quelques-uns de ces ions sont extrêmement rares et, de plus, leur existence est conditionnée par des milieux très particuliers, non compatibles avec les milieux analytiques courants; c'est pourquoi ils ne présentent pas d'inconvénients pour l'emploi du réactif.

De l'étude qui précède, on pourrait supposer que cette fluorone, étant réactif général du groupe des sulfo-acides, ne convient pas à la recherche de l'antimoine, en présence des éléments de ce groupe.

Or il résulte encore de nos expériences, que le p_H de précipitation de l'antimoine est beaucoup inférieur à celui des autres sulfo-acides. Il nous suffira ainsi de faire varier l'acidité du milieu, pour rendre «spécifique» la réaction de la fluorone avec l'antimoine.

Recherche de l'antimoine seul.

Nous employons la fluorone en solution alcoolique à 0,4—0,5%. On peut augmenter sa solubilité jusqu'à 0,8% environ, en acidifiant la solution par l'acide chlorhydrique ou sulfurique à 15%.

Les anhydrides de l'antimoine sont dissous dans un mélange d'acide chlorhydrique et tartrique; il est donc possible d'élever beaucoup le p_H , sans risquer d'hydrolyse.

La réaction doit se faire dans une solution de p_H égale ou supérieure à 4; il ne faut cependant pas dépasser le point de neutralité, parce que le complexe est aussi bien soluble en milieu alcalin qu'en milieu fortement acide. Il faudra lors de l'emploi du réactif fluorone, en solution acide, tenir compte de la modification de p_H occasionnée par la solution du réactif lui-même.

¹ Pour l'étude détaillée des réactions de la fluorone, consulter l'article de P. Wenger, R. Duckert et Cl.-P. Blancpain: *Helv. chim. Acta* **20**, 1427 (1937).

Comme indicateur pratique, nous recommandons le méthyl-orange, au p_H correspondant à une coloration rouge-orangé (soit au p_H 4) ou identiquement le bleu de bromo-phénol, à la coloration violette de son virage.

Remarque: Nous avons surtout travaillé sur l'antimoine trivalent, à cause de sa plus grande solubilité et de l'augmentation de la spécificité de la réaction fluorone-antimoine.

Recherche en éprouvette.

Le réactif est employé en solution saturée dans l'alcool éthylique.

L'antimoine, de préférence trivalent, est en solution chlorhydrique et tartrique; on l'amène au p_H favorable, soit p_H 4 par l'ammoniaque, la soude caustique ou éventuellement par dilution, en employant comme indicateur le méthyl-orange, à son virage orangé, ou le bleu bromo-phénol, à son virage violet.

On introduit 2 à 3 gouttes de réactif dans 5 c. c. de la solution d'antimoine à analyser. On observe, après quelques secondes, en remuant avec une baguette, la formation brusque d'un abondant précipité rouge. La chaleur active la réaction.

Nous signalons que la solution peut être ramenée au p_H favorable (p_H 4) par un alcali ou par dilution, après adjonction de réactif à la solution d'antimoine, sans pour cela nuire à la formation du précipité. (Ne pas procéder par dilution lorsque les quantités d'antimoine sont faibles ou que la concentration en acide est trop forte.) De plus, la présence d'antimoine est toujours indiquée par un changement de coloration, même dans le cas où la quantité de ce corps est très faible: les solutions de p_H inférieur à 4 sont jaune-vert et passent au jaune rosé par dilution ou par neutralisation, en présence du réactif et de l'antimoine, bien entendu. Si les quantités d'antimoine sont très faibles, la formation du précipité est très lente, mais on observe toujours la variation de coloration. Il est cependant nécessaire de conserver un p_H légèrement acide, car les solutions très diluées de fluorone à un p_H voisin de 7 ont normalement une coloration légèrement rose.

Recherche en godet.

La technique est la même qu'en éprouvette, les quantités seules variant.

En godets, on observe les mêmes phénomènes que ceux cités précédemment.

Sensibilité: 0,2 γ Sb.

Dilution-limite: 1:10000000.

Recherche sur papier-filtre.

On dépose sur un papier-filtre ordinaire une goutte de la solution à analyser; on ajoute ensuite une goutte de la solution alcoolique du réactif.

Au cas où le p_H serait inférieur à 4, il est nécessaire de diluer avec une ou plusieurs gouttes d'eau distillée, jusqu'à apparition de la coloration rose.

Une tache rose à rouge vif indique l'antimoine. Un excès de réactif forme une auréole jaune verdâtre autour de la tache. Cet excès peut être éliminé par une solution d'acide phosphorique à 10%.

Sensibilité: 0,8 γ Sb...

Dilution-limite: 1:100000.

Recherche sur papier gélatine (méthode par empreintes).

La façon de procéder est exactement la même qu'avec la recherche sur papier-filtre (voir la thèse de *Th. Hiller*¹).

Sensibilité: 0,5 γ Sb.

Dilution-limite: 1:100000.

Remarque: *R. Duckert* nous a indiqué qu'il était possible de préparer le réactif directement dans la solution d'antimoine de la façon suivante:

On saponifie d'abord dans un becher du triacétyltrihydroxy-1,2,4-benzène par l'acide chlorhydrique ou sulfurique à 15%. On dépose une goutte sur papier-filtre, par exemple; on y ajoute une goutte de solution d'antimoine et dilue, après quelques minutes, avec quelques gouttes d'eau distillée.

Il apparaît alors la tache rouge caractéristique du complexe fluorone-antimoine.

Cette méthode est réalisable en godet, mais avec plus de difficulté.

Recherche de l'antimoine en présence d'autres éléments.

Sous ce titre nous indiquons les différentes manières de trouver l'antimoine par les méthodes décrites plus haut (godet, papier...) même en présence des ions qui réagissent.

1. Cas de l'antimoine avec les éléments réagissant en milieu acide.

Ti... Le titane est oxydé très facilement (par H_2O_2 par exemple) et comme sa valence supérieure ne réagit pas, il est ainsi éliminé. Dans ce cas l'antimoine n'est pas oxydé (ce qui d'ailleurs n'aurait pas un gros inconvénient, car l'antimoine pentavalent réagit également).

Ce... Ayant préparé une solution d'antimoine trivalent, le cérium ne peut se trouver que sous forme de cérium trivalent.

Sn... (*) L'étain bivalent ne gêne pas, car son p_H de précipitation est beaucoup plus élevé, ce qui élimine sans autre cette réaction.

Pb... La coloration signalée pour le plomb bivalent ne se produit pas au p_H considéré pour l'analyse.

¹ *Th. Hiller*: Thèse Genève (1937); Bull. suisse minéral. XVII, 88 (1937).

- As^{...} L'arsenic trivalent, qui donne un précipité presque semblable à celui de l'antimoine, est éliminé aussi par le p_H de cette réaction, qui se trouve être de 6 environ.
- Bi^{...} Le bismuth, comme l'arsenic, précipite au p_H 6, ce qui l'élimine également.
- Ge^{....} (*) Le germanium tétravalent ne peut pas exister en présence de Sb^{...}; il doit se trouver sous forme de germanium bivalent, qui précipite et que l'on filtre.
- Mo^{....} Le molybdène et le tungstène hexavalents donnent, en milieu chlorhydrique Mo₂O₅ et W₂O₅ insolubles, ou par hydrolyse, les anhydrides molybdique MoO₃ et tungstique WO₃ insolubles également. On les élimine donc par filtration.
- W^{....}
- Cr^{..} Le chrome bivalent n'est pas à considérer en milieu chlorhydrique. En effet, il est facile de l'oxyder en chrome trivalent, qui ne réagit pas avec la fluorone, sans que, pour cela, la valence de l'antimoine soit augmentée.

(*) *Remarque*: Dans le cas, pratiquement rare, où la présence de germanium serait à envisager, nous conseillerions de faire un traitement à l'acide nitrique et tartrique; ceci amènerait la formation de bioxyde de germanium, corps insoluble que l'on filtre. Dans ces conditions, d'autres ions, l'étain par exemple, subiraient le même sort et seraient donc éliminés. Il ne faudra pas négliger de réduire l'antimoine à sa valence inférieure, après cette opération.

2. Cas de l'antimoine avec les éléments réagissant en milieu tamponné.

- Fe^{..} De tous les ions qui donnent des réactions quelconques dans ce milieu, il faut citer le fer, élément très courant, qui peut se trouver en assez grandes quantités pour amener une coloration diminuant la précision de la réaction. Il est facile de masquer cet élément par l'acide phosphorique ou par le fluorure de sodium. Les autres éléments qui réagissent dans les mêmes conditions n'amènent aucune perturbation.
- Fe^{...}

3. Cas de l'antimoine avec les éléments réagissant en milieu alcalin.

Les réactions qui se produisent dans ce milieu ne sont pas à prendre en considération, car il est évident que le p_H de précipitation est de beaucoup supérieur à la valeur que nous indiquons pour l'analyse.

4. Cas de l'antimoine avec les anions.

Aucun anion n'est à signaler comme pouvant gêner la réaction.

Conclusion.

Par la technique préconisée et strictement appliquée, l'antimoine trivalent réagit seul.

Nous constatons ainsi que la méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 est donc bien un «réactif spécifique» de l'antimoine.

Emploi de la fluorone dans les méthodes générales d'analyse.

Comme conclusion de notre article nous donnons les conditions d'identification dans les méthodes macro et microanalytiques courantes.

I. Recherche de l'antimoine en essai préliminaire.

1. Cas des sels.

On dissout la substance à analyser dans l'acide chlorhydrique concentré, en présence d'acide tartrique, ce qui permet de diluer pour filtrer. Un certain nombre d'éléments (Hg, Pb, Ag) sont éliminés. Puis on réduit, par le magnésium, l'antimoine qui se trouve dans la solution, principalement à l'état de trichlorure. On filtre, s'il est nécessaire, et l'on a dans la solution tout l'antimoine à l'état trivalent. On procède alors à sa recherche par un des moyens indiqués plus haut, en ayant soin de masquer le fer, si sa présence est gênante.

2. Cas d'alliages métalliques ou de minerais difficilement attaquables par l'acide chlorhydrique.

On traite par l'acide nitrique ou l'eau régale. On évapore à sec, au bain-marie, et reprend par de l'acide chlorhydrique à 10% en présence d'acide tartrique; on filtre. L'argent, le plomb, l'étain, le germanium sont éliminés.

On recherche alors l'antimoine sur la liqueur, comme plus haut, en masquant le fer éventuellement.

II. Recherche de l'antimoine par la méthode macro-analytique qualitative.

Pour le détail et la suite des opérations de la méthode, nous renvoyons au manuel de chimie analytique qualitative minérale de *P. Wenger* et *G. Gutzeit*, p. 315.¹

Nous ne pouvons donner ici que le principe général: on précipite, en solution chlorhydrique, les éléments du groupe de l'hydrogène sulfuré par ce réactif. On traite le précipité par les polysulfures d'ammonium, puis on reprécipite les sulfo-acides solubles comme sulfures. On dissout l'antimoine et l'étain dans l'acide chlorhydrique concentré, on réduit par le magnésium et identifie l'antimoine comme nous l'avons indiqué plus haut.

III. Recherche de l'antimoine par la méthode micro-analytique qualitative.

Pour le détail et la technique spéciale à employer dans la méthode d'analyse à la touche, nous renvoyons à *G. Gutzeit*.²

¹ *P. Wenger* et *G. Gutzeit*: Manuel de Chimie analytique qualitative minérale. Genève 1933.

² *G. Gutzeit*: Helv. chim. Acta 12, 713 (1929).

