archive ouverte UNIGE
http://archive-ouverte.unige.ch

Article

Recherches sur les réactifs organiques susceptibles d'applications à l'analyse minérale: la méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6, réactif spécifique des cations de l'antimoine

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

Reference

WENGER, Paul Eugène Etienne, DUCKERT, Roger, BLANCPAIN, Claude Paul. Recherches sur les réactifs organiques susceptibles d'applications à l'analyse minérale: la méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6, réactif spécifique des cations de l'antimoine. *Helvetica Chimica Acta*, 1937, vol. 20, no. 6, p. 1427-1445

DOI : 10.1002/hlca.193702001193

Available at:
http://archive-ouverte.unige.ch/unige:106341

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

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

SEPARATUM

HELVETICA CHIMICA ACTA

EDITA A SOCIETATE CHIMICA HELVETICA

VOLUMEN XX

FASCICULUS SEXTUS

175. Recherches sur les réactifs organiques susceptibles d'applications à l'analyse minérale. La méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6, réactif spécifique des cations de l'antimoine

par **P. Wenger, R. Duckert** et **Cl. P. Blancpain.**

(14. X. 37.)

BASILEAE ET GENEVAE . IN AEDIBUS GEORG & CO.
MCMXXXVII

175. Recherches sur les réactifs organiques susceptibles d'applications à l'analyse minérale. La méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6, réactif spécifique des cations de l'antimoine

par **P. Wenger, R. Duckert** et **Cl. P. Blancpain.**

(14. X. 37.)

R. Duckert[1]) dans un précédent article a annoncé de nouveaux résultats expérimentaux aux lecteurs des Helvetica chimica acta.

Nous résumons donc ici toute l'étude analytique de la méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6, en temps que réactif de l'antimoine.

Concernant l'antimoine, aucun des réactifs organiques connus jusqu'à ce jour n'est complètement satisfaisant. Ceci justifie un travail approfondi sur la recherche et l'application à l'analyse de l'antimoine, de nouveaux réactifs organiques.

En effet, notre étude bibliographique ne nous a pas révélé de réactif spécifique de l'antimoine qui en permettrait le dosage qualitatif ou quantitatif. Néanmoins parmi tous les corps organiques cités, nous avons retenu le plus spécifique de tous, le pyrogallol. De plus, une hypothèse émise par *Causse*[2]), reprise par *Feigl*[3]), semblait justifier nos propres essais préliminaires sur la série des corps à laquelle appartient la fluorone.

Cette hypothèse, selon laquelle seuls des corps organiques possédant deux hydroxyles en ortho réagiraient avec les cations d'antimoine trivalents pour donner des sels d'antimonyle insolubles, nous a décidé à faire tout d'abord une étude critique du pyrogallol et de ses deux isomères, l'oxyhydroquinone et la phloroglucine.

Cette étude devait nous permettre de nous faire une opinion sur l'hypothèse *Causse-Feigl*, puis d'appliquer nos déductions à la méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6, afin de voir si ce nouveau réactif amènerait un progrès dans la recherche des cations d'antimoine, au point de vue de la spécificité.

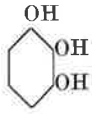
L'étude rapide de ce nouveau réactif nous ayant donné de bons résultats, un travail plus étendu se justifiait. Nous avons mis au point un dosage qualitatif par la méthode dite à la touche, tant en godet que sur papier-filtre et gélatine. Puis nous avons entrepris l'étude d'un dosage quantitatif. Pour terminer, nous avons indiqué la voie à suivre pour des recherches ultérieures sur la séparation et le microdosage de l'antimoine par la fluorone.

---

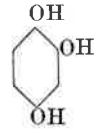
[1]) *R. Duckert*, Helv. **20**, 362 (1937).
[2]) *H. Causse*, C. r. **114**, 1072 (1892).
[3]) *F. Feigl*, Z. anal. Ch. **64**, 42 (1924).

Pour la bibliographie et d'une façon générale pour les questions de détail consulter *Cl. P. Blancpain*[1]).

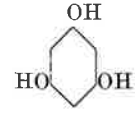
I. ETUDE ANALYTIQUE DES TROIS TRIHYDROXYBENZÈNES ISOMÈRES.



Pyrogallol
trihydroxy-1,2,3



Oxyhydroquinone
trihydroxy-1,2,4

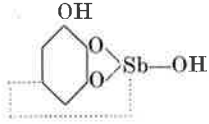


Phloroglucine
trihydroxy-1,3,5

De l'étude bibliographique que nous avons faite, deux réactifs organiques proposés pour le dosage de l'antimoine ressortent nettement: l'antipyrine-iodure et le pyrogallol. L'étude du premier ayant été parachevée par *G. Gutzeit* et *R. Weibel*[2]) il était superflu de la reprendre. Par contre celle du pyrogallol, et plus encore celle de ses deux isomères, se justifiait à nos yeux, pour deux raisons qu'il nous faut exposer ici.

Poursuivant des études sur les sels d'antimonyle, *H. Causse* et *C. Bayard*[3]) parvinrent à obtenir le pyrocatéchinate d'antimonyle, corps insoluble dans l'eau, mais décomposé par les acides minéraux. Ils s'aperçurent bientôt que tous les ortho-phénols donnent des dérivés antimonylés; en conséquence, le pyrogallol devait réagir d'une façon analogue, ce qu'en effet ils purent constater.

F. Feigl[4]) a été le premier à reprendre l'étude de ces corps, du point de vue analytique. Il est arrivé à admettre que la fixation de l'antimoine est due au caractère non saturé du groupement phényl et il indique le schéma suivant:



Feigl constate, comme *Causse* et *Bayard*, que la présence de deux groupes hydroxyles en ortho est indispensable à la formation des composés organo-antimonylés.

C'est ce que nous appellerons dorénavant *l'« hypothèse Causse-Feigl»*.

Nous attirons l'attention sur l'article de *W. G. Christiansen*[5]) où cet auteur a étudié les réactions des cations de l'antimoine avec

---

[1]) *Cl. P. Blancpain*, Thèse Genève (1937).
[2]) *G. Gutzeit* et *R. Weibel*, C. r. Soc. phys. Genève **51**, 33 (1934).
[3]) *H. Causse* et *C. Bayard*, C. r. **115**, 507 (1892).
[4]) *F. Feigl*, Z. anal. Ch. **64**, 42 (1924).
[5]) *W. G. Christiansen*, Am. Soc. **48**, 1365 (1926).

des phénols et des acides-phénols présentant également leurs groupes hydroxyles en ortho.

Il était donc intéressant de savoir si les réactions de l'oxyhydroquinone, qui a aussi deux groupes hydroxyles en ortho, confirmeraient cette hypothèse.

La phloroglucine, par contre, ne devait pas donner de dérivé d'antimonyle.

De plus, *Feigl* a proposé le pyrogallol comme réactif spécifique des cations de l'antimoine. Or, les essais rapides que nous avions faits ne semblaient pas confirmer cette hypothèse. C'est pourquoi, avant de commencer l'étude même de la fluorone, nous avons examiné en détail les réactions des trois trihydroxybenzènes isomères.

Pour cela il a été nécessaire de fixer les conditions d'étude avec précision et de les maintenir identiques, pour chacun des réactifs, pendant tout le cours de nos recherches.

Technique opératoire.

Les réactions se font en godet. Nous nous servons de plaques à godets en porcelaine blanche, destinées à l'aquarelle.

Contenance des godets: 3—4 cm^3.

Volume utilisable: 2 cm^3.

Nous mettons en premier lieu deux gouttes (soit $^1/_{10}$ de cm^3) de solution de l'ion à examiner (voir les concentrations plus loin). Nous préparons le milieu acide, alcalin, etc., et enfin nous introduisons le réactif peu à peu, jusqu'à fort excès, en suivant la réaction. La quantité de cations ou d'anions réagissant (pour les ions communs) est de 1 : 200 000 ion-gr.

Les acides, bases et tampons sont ajoutés goutte à goutte à l'aide de pipettes, jusqu'à excès considérable.

En outre, nous avons souvent répété les opérations, en changeant l'ordre des manipulations. Nous estimons avoir pu faire, de cette façon, une étude approfondie des réactions envisagées.

Solutions des cations.

1° pour les cations ne donnant pas de précipité d'hydrolyse, nous avons employé des chlorures ou nitrates en solution aqueuse;

2° pour les cations donnant un précipité d'hydrolyse, nous avons employé des chlorures en solution chlorhydrique, à la concentration limite d'hydrolyse.

Les ions $Ag^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ et $Tl^{\cdot}$ n'ont été employés qu'en solution nitrique, les chlorures étant insolubles.

Solutions des anions.

Nous avons employé des sels alcalins (sodium ou potassium) en solution aqueuse.

Concentration des solutions ioniques.

La concentration des solutions d'ions est de 0,1 ion-gr. pour 100 cm^3.

Font exception les ions rares suivants, dont les concentrations sont variables et beaucoup plus faibles.

a) Cations: $Au^{\cdot\cdot\cdot}$, $Y^{\cdot\cdot\cdot}$, Terres rares, $Hf^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ge^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $V^{\cdot\cdot\cdot}$, $Nb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ta^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $W^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ru^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Rh^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pd^{\cdot\cdot}$, $Os^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Os^{::::}$, $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

b) Anions: GeO_3'', NbO_3', Se'', Te'', BrO', BrO_3', IO', IO_3', OsO_4''.

Remarque: Etant donné la grande instabilité de certains ions, nous ne les préparons que par très petites doses, au moment de l'emploi: $Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ru^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Se'', Te''.

Ions étudiés.

Groupes	*Cations*
Ia	$H^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$
Ib	$Cu^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$
IIa	$Be^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$
IIb	$Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$
IIIa	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Y^{\cdot\cdot\cdot}$, $La^{\cdot\cdot\cdot}$, $Nd^{\cdot\cdot\cdot}$, $Er^{\cdot\cdot\cdot}$, $Yb^{\cdot\cdot\cdot}$
IIIb	$Ga^{\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$
IVa	$Ti^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Hf^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$
IVb	$Ge^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$
Va	$V^{\cdot\cdot\cdot}$, $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Nb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ta^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$
Vb	$As^{\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$
VIa	$Cr^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $W^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$
VIIa	$Mn^{\cdot\cdot}$
VIII	$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Ru^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Rh^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pd^{\cdot\cdot}$, $Os^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Os^{::::}$, $Ir^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$

Groupes	*Anions*
IIIa	BO_3'''
IVa	CO_3'', SiO_3'', TiO_3''
IVb	GeO_3'', SnO_2'', SnO_3''
Va	VO_3', VO_4''', NbO_3', Ta_6O_{19}''''''''
Vb	NO_2', NO_3', PO_2H_2', PO_3H'', PO_4''', AsO_4''', SbO_3''
VIa	CrO_4'', Cr_2O_7'', MoO_4'', WO_4'', UO_4''
VIb	S'', SO_3'', SO_4'', S_2O_3'', Se'', SeO_3'', SeO_4'', Te'', TeO_3'', TeO_4''
VIIa	ReO_4'
VIIb	F', Cl', ClO', ClO_3', ClO_4', Br', BrO', BrO_3', I', IO', IO_3'
VIII	OsO_4''

Appréciation des réactions.

Au point de vue analytique, nous considérons comme intéressantes les réactions qui donnent lieu à la formation d'un précipité coloré (P).

Des réactions de coloration, sans précipité, sont parfois d'un intérêt réel, à condition qu'elles ne se produisent que pour un ou quelques éléments facilement séparables par une méthode chimique appropriée (C).

Il est évident que nous ne faisons que citer dans les tableaux sans y revenir dans nos conclusions, les précipitations trop partielles ou les colorations peu nettes.

Les phénomènes d'adsorption sur des hydroxydes ou des sels basiques, qui ne sont d'ailleurs pas spécifiques, ne sont que très rarement susceptibles d'utilisation en analyse; nous les citerons cependant à titre documentaire (A).

Nous ne considérons pas comme analytiques les réactions d'oxydo-réduction qui dépendent de certaines valences privilégiées des ions et de structures déterminées des réactifs organiques. Il est ici de toute importance de les indiquer, car elles peuvent amener des perturbations au cours des opérations analytiques (O ou R).

Abréviations employées dans les tableaux.

A = *Adsorption* du réactif sur un hydroxyde insoluble ou sur un précipité d'hydrolyse.
C = *Coloration* de la solution, sans précipité.
O = *Oxydation.*
P = *Précipité.*
R = *Réduction.*
— = Un trait signifie réaction normale du cation ou de l'anion dans le milieu considéré, indépendante de la présence du réactif.

ÉTUDE QUALITATIVE DES TROIS TRIHYDROXYBENZÈNES.

1. Pyrogallol.

Produit: bisublimé de « *Merck* ». Point de fusion: 220°.

Solubilité:

H_2O	très soluble,	incolore	
H_2O + acides minéraux	,,	,,	,,
H_2O + alcalis	,,	,,	coloration brune à noire
Solutions tamponnées	,,	,,	incolore
Dissolvants organiques hydroxylés ou oxygénés	,,	,,	,,

Remarque: Le pyrogallol est très sensible aux oxydants; dans ce cas les solutions deviennent noirâtres. Ce phénomène se produit principalement en milieu alcalin par l'oxygène de l'air. Il est annihilé par les hydrosulfites.

Réactions du pyrogallol avec les cations.

Réactif: solution aqueuse de pyrogallol à env. 1%.

Groupes	Cations	Sol. acide HCl	Sol. alcaline NaOH	Sol. tampon CH_3COONa
Ia		—	—	—
Ib	$Cu^{\cdot}$	—	A	R
	$Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$	—	R	R
IIa		—	—	—
IIb	$Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$	—	A	—
	$Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$	—	R	—
IIIa et	Terres rares	—	—	—
IVa	$Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Hf^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ . . .	—	—	—
	$Ti^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	P	P
	$Ce^{\cdot\cdot\cdot}$	—	(C)*)	(C)*)
IVb		—	—	—
Va	$V^{\cdot\cdot\cdot}$ excepté	—	—	—
	$V^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	C
Vb	$As^{\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	—	—
	$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$	P	—	—
	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$		—	P
VIa	$Cr^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	—
	$UO_2^{\cdot\cdot}$	—	O	—
VIIa		—	—	—
VIII	$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	—	A	C
	$Os^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	C	C	C
	$Os^{::::}$	C	C	R
	$Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ru^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Rh^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pd^{\cdot\cdot}$, $Ir^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	—	—

*) Une parenthèse signifie une réaction très faible.

Discussion des résultats.

$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ Le fer bivalent et trivalent donne des colorations violettes, réaction des phénols, bien connue.

$Os^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ Le cation osmium tétravalent donne des colorations bleu-vert à violet, en passant du milieu acide au milieu tamponné.

$Os^{::::}$ L'osmium octavalent donne des colorations analogues.

$V^{\cdot\cdot\cdot}$ Le vanadium trivalent, en milieu tamponné, donne une solution bleu-noir très intense.

$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ Nous relevons encore une fois la réaction intéressante de l'antimoine trivalent étudiée par *Causse* et *Feigl*.

$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ Enfin le bismuth trivalent donne, en milieu tamponné, un précipité jaune clair, soluble dans les acides minéraux et l'acide acétique[1]).

$Ti^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ Le titane tri- et tétravalent donne des précipités brun-rouge, en milieu alcalin. Le titane tétravalent doit réagir après réduction en titane trivalent.

Réductions: Les cations $Cu^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$ sont réduits à l'état métallique, action bien connue du pyrogallol.

Réactions du pyrogallol avec les anions.

Réactif: solution aqueuse de pyrogallol à env. 1%.

Groupes	Anions	Sol. alcaline NaOH	Sol. tampon CH_3COONa
IIa		—	—
IVa	CO_3'', SiO_3''	—	—
	TiO_3''	C	C
IVb		—	—
Va	NbO_3'	—	—
	VO_3', VO_4'''	R	R
	Ta_6O_{19}''''''''	—	C
Vb		—	—
VIa	CrO_4'', MoO_4''	—	O
	WO_4'', UO_4''	—	—
VIb		—	—
VIIa		—	—
VIIb		—	—
VIII		—	—

Discussion des résultats.

Les quelques réactions citées pour les anions n'offrent pas d'intérêt notoire.

Conclusion.

Le pyrogallol ne donne de réactions typiques que pour quelques éléments des groupes IV et V, ainsi que pour le fer et pour l'osmium.

2. Oxyhydroquinone.

Produit: de synthèse préparé par *R. Duckert*. Couleur gris clair. Le produit de la maison « *Schuchardt* », bleu très foncé, est impur et probablement sulfoné.

Point de fusion: 134—135°.

---

[1]) *F. Feigl*, Z. anal. Ch. **65**, 448 (1924).

Solubilité.

H_2O	très soluble		coloration brunâtre
H_2O + acides minéraux . . .	,,	,,	incolore
H_2O + alcalis	,,	,,	colorration noire par oxydation
Solutions tamponnées	,,	,,	,, rosâtre
Dissolvants organiques hydroxylés ou oxygénés	,,	,,	

Remarque: L'oxyhydroquinone est plus sensible à l'oxydation que le pyrogallol et donne les mêmes colorations.

Réactions de l'oxyhydroquinone avec les cations.

Réactif: Solution aqueuse d'oxyhydroquinone à env. 1%.

Groupes	Cations	Sol. acide HCl	Sol. alcaline NaOH	Sol. tampon CH_3COONa
Ia		—	—	—
Ib	$Cu^{\cdot}$	—	A	—
	$Cu^{\cdot\cdot}$	R	R	R
	$Ag^{\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$	R	—	—
IIa		—	—	—
IIb	$Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$	—	—	—
	$Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$	—	R	R
IIIa et	Terres rares	—	—	—
IIIb		—	—	—
IVa	$Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ excepté	—	—	—
	$Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	—	C
IVb	$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ excepté	—	—	—
	$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	R	R	R
Va	$V^{\cdot\cdot\cdot}$, $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	R	R
	$Nb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ta^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	—	—
Vb		—	—	—
VIa		—	—	—
VIIa		—	—	—
VIII	$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	C
	$Os^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	C	—	P
	$Os^{::::}$	C	—	—
	$Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ru^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Rh^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pd^{\cdot\cdot}$ $Ir^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	—	—

Discussion des résultats.

Il est remarquable de constater la similitude des réactions du pyrogallol et de l'oxyhydroquinone.

Gr. Vb — Dans des conditions très particulières, certains éléments du groupe Vb donnent des réactions intéressantes, que nous ne pouvons relever ici, l'étude n'en étant pas encore terminée.

$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ — Le fer bivalent donne une coloration vert-bleu en milieu tamponné, et le fer trivalent un précipité gris-bleu.

$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ Nous attirons l'attention sur le fait que pas plus l'antimoine trivalent que le bismuth trivalent ne donnent de réaction (différence avec le pyrogallol).

$Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ Le cérium tétravalent donne, en milieu tamponné, une coloration rouge intense, très fugace.

Réductions. Nous retrouvons les réductions à l'état métallique des cations $Cu^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$. En outre, le cation $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ est réduit à l'état bivalent. Les cations $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ et $V^{\cdot\cdot\cdot}$ sont réduits à l'état métallique.

Réactions de l'oxyhydroquinone avec les anions.

Réactif: Solution aqueuse d'oxyhydroquinone à env. 1 %.

Groupes	Anions	Sol. alcaline NaOH	Sol. tampon CH_3COONa
IIIa		—	—
IVa		—	—
IVb		—	—
Va	VO_3', VO_4'''	C	C
	NbO_3', Ta_6O_{19}'''''''' . .	—	—
Vb		—	—
VIa		—	—
VIb		—	—
VIIa	MnO_4'	R	R
VIIb	IO', IO_3' exceptés . . .	—	—
	IO', IO_3'	C	C
VIII	OsO_4''	R	R

Discussion des résultats.

IO', IO_3' Nous ne relèverons, pour les anions, que les colorations rouge carmin en milieu alcalin des anions hypoïodeux et iodique, colorations qui virent au noir par neutralisation pour l'anion iodique seul.

Conclusion.

L'oxyhydroquinone ne donne de réactions typiques que pour le fer bi- et trivalent et pour l'osmium tétra- et octavalent. Les éléments des groupes IV et V ne donnent pas de réactions appréciables.

3. Phloroglucine.

Produit: de synthèse exempt de dirésorcine de la maison « *Kahlbaum* ». Feuillets incolores.

Point de fusion: 218°.

Solubilité:

H_2O	peu soluble, incolore
H_2O + acides minéraux . . .	soluble, incolore
H_2O + alcalis	soluble, légère coloration violette se renforçant avec le temps (oxydation)
Solutions tamponnées	soluble, incolore
Dissolvants organiques hydroxylés ou oxygénés	soluble, incolore

Remarque: La phloroglucine est beaucoup moins sensible à l'oxydation que ses deux autres isomères.

Réactions de la phloroglucine avec les cations.

Réactif: Solution de phloroglucine à env. 1%.

Groupes	Cations	Sol. acide HCl	Sol. alcaline NaOH	Sol. tampon CH_3COONa
Ia		—	—	—
Ib		—	—	—
IIa		—	—	—
IIb	$Hg_2^{\cdot\cdot}$ excepté	—	—	—
	$Hg_2^{\cdot\cdot}$	PR	—	R
IIIa et	Terres rares	—	—	—
IIIb		—	—	—
IVa	$Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ excepté	—	—	—
	$Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	P	—	—
IVb	$Sn^{\cdot\cdot}$ excepté.	—	—	—
	$Sn^{\cdot\cdot}$	—	CP	—
Va		—	—	—
Vb	$As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	—	—
	$As^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	C	—
	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	—	(A)	—
VIa	$Cr^{\cdot\cdot}$ excepté	—	—	—
	$Cr^{\cdot\cdot}$	—	C	—
VIIa		—	—	—
VIII	$Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Rh^{\cdot\cdot\cdot}$, $Os^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	—	—
	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	C	—	—
	$Pd^{\cdot\cdot}$	C	C	C
	$Os^{::::}$	—	C	—

Discussion des résultats.

$Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ Le cérium tétravalent donne un précipité brun, en milieu acide.

$Sn^{\cdot\cdot}$ En milieu alcalin, l'étain bivalent donne une coloration rose passant au jaune, et même un précipité, en solution plus concentrée.

$As^{\cdot\cdot\cdot}$ En milieu alcalin, l'arsenic trivalent donne une coloration rouge fuchsine, ce qui le différencie nettement de l'arsenic pentavalent, qui ne donne aucune réaction.

$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ L'antimoine trivalent, en milieu alcalin, donne une coloration rouge sang diluée, qui s'affaiblit peu à peu; cette réaction est à rapprocher de celle de l'arsenic trivalent.

$Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ L'antimoine pentavalent donne en milieu alcalin, si le mélange est fait dans l'ordre suivant: Cation + réactif + NaOH, une coloration jaune. Si, au contraire, le réactif est introduit dans le mélange cation + NaOH, il ne se produit rien. (Il se peut que cela soit une réaction d'un complexe de l'antimoine avec l'acide chlorhydrique.)

$Cr^{\cdot\cdot}$ Le chrome bivalent, en solution alcaline, donne une coloration rouge, que l'on ne retrouve pas chez le chrome trivalent.

$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ Le fer trivalent donne en solution acide une coloration bleu-violet.

$Pd^{\cdot\cdot}$ Le palladium bivalent donne, dans les trois milieux étudiés, une coloration verdâtre.

$Os^{::::}$ L'osmium octavalent donne une coloration violet-noir, en milieu alcalin.

Réduction. Le mercure monovalent est réduit, en milieu acide et tamponné. Il se fait même encore, en milieu acide, un précipité gris-verdâtre mal défini.

Réactions de la phloroglucine avec les anions.

Réactif: Solution aqueuse de phloroglucine à env. 1 %.

Groupes	Anions	Sol. alcaline NaOH	Sol. tampon CH_3COONa
IIIa		—	—
IVa		—	—
IVb		—	—
Va	NbO_3', Ta_6O_{19}''''''''	—	—
	VO_3', VO_4'''	C	C
Vb	NO_2' excepté.	—	—
	NO_2'	—	C
VIa	Cr_2O_7'' excepté	—	—
	Cr_2O_7'' coloration en milieu acide	—	—
VIb		—	—
VIIa	MnO_4'	R	R
	ReO_4'	—	—
VIIb	BrO_3' excepté	—	—
	BrO_3'		P
VIII	OsO_4''	R	—

Discussion des résultats.

VO_3', VO_4''' Les deux anions du vanadium donnent une coloration jaune faible, en milieu alcalin, qui passe au jaune citron, en milieu acide, pour disparaître peu à peu.

NO_2' L'anion nitreux donne une coloration jaune net, en milieu acide.

BrO_3' L'anion bromique donne un précipité jaune brunâtre assez remarquable, en milieu acide.

Cr_2O_7'' L'anion bichromique donne une coloration noire, probablement due à une forte oxydation.

Réductions. L'anion permanganique est réduit, en milieu acide et alcalin, et l'anion osmique, en milieu alcalin.

Conclusion.

Le groupe de l'arsenic donne des colorations, en milieu alcalin avec la phloroglucine, mais pas de précipités analogues à ceux du pyrogallol. Nous retrouvons les réactions du fer trivalent et de l'osmium octavalent et, en plus, celle du palladium bivalent.

Les réactions les plus spéciales sont celles des ions $Ce^{\cdots\cdot}$, NO_2' et BrO_3'.

DISCUSSION COMPARATIVE SUR LES TROIS TRIHYDROXY-BENZÈNES ISOMÈRES.

Nous donnons ici un résumé d'ensemble des réactions des trois trihydroxy-benzènes isomères:

Cations.

1° Dans le groupe VIII, les ions du fer et de l'osmium réagissent avec les trois isomères, cependant la phloroglucine ne réagit qu'avec le fer trivalent et l'osmium octavalent.

2° Dans le groupe Vb, chaque isomère semble confiner ses réactions dans un domaine particulier:
a) *Pyrogallol:* $Sb^{\cdots}$, $Bi^{\cdots}$ (précipités);
b) *Oxyhydroquinone:* réactions tout à fait inattendues, en dehors des conditions d'étude;
c) *Phloroglucine:* $As^{\cdots}$, $Sb^{\cdots}$, $Sb^{\cdots\cdot}$ (colorations).

3° Dans le groupe IV, aucune similitude entre les réactions des trois isomères:
a) *Pyrogallol:* $Ce^{\cdots}$, $Ti^{\cdots}$, $Ti^{\cdots\cdot}$ (précipité);
b) *Oxyhydroquinone:* pas de réaction ($Ce^{\cdots\cdot}$ coloration fugitive);
c) *Phloroglucine:* $Ce^{\cdots\cdot}$ (précipité).

Anions.

Nous ne relevons que quelques réactions sans lien apparent:
a) *Pyrogallol:* TiO_3', SnO_2'', Ta_6O_{19}'''''''', S'';
b) *Oxyhydroquinone:* IO_3';
c) *Phloroglucine:* NO_2', BrO_3'.

Cas de l'antimoine.

Le pyrogallol donne seul un précipité, mais dans les mêmes conditions, les ions du bismuth réagissent également. Les trois trihydroxy-benzènes ne peuvent donc pas servir de « réactif spécifique » des ions de l'antimoine.

Réactions dignes d'intérêt.

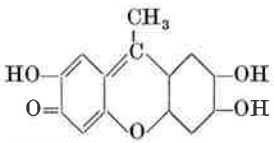
1° *Pyrogallol:* $Ce^{\cdots}$, $Ti^{\cdots}$, $Ti^{\cdots\cdot}$;
2° *Oxyhydroquinone:* IO_3' (le groupe Vb, dans des conditions très spéciales non étudiées encore).
3° *Phloroglucine:* $Ce^{\cdots\cdot}$, BrO_3'.

Hypothèse Causse-Feigl.

Pour le pyrogallol, nous n'avons fait que vérifier ce que nos prédécesseurs avaient déjà trouvé. La phloroglucine confirme l'hypothèse, en ce sens qu'elle ne donne pas de précipité avec l'antimoine, mais seulement des colorations.

L'oxyhydroquinone, par contre, bien que possédant ses deux groupes hydroxyles en ortho, ne nous a pas donné de précipité avec l'antimoine, ce qui ne cadre pas avec l'hypothèse *Causse-Feigl.* Cependant il faut faire remarquer que ce phénol se prête très mal à l'étude de ses réactions, à cause de sa grande oxydabilité. Ses solutions sont toujours colorées et il est très difficile de voir un précipité blanc, surtout s'il est très fin et peu abondant, ce qui pourrait être le cas.

II. ETUDE DES RÉACTIONS DE LA FLUORONE.



Nous ne reviendrons pas ici sur la synthèse de ce nouveau réactif. En effet, les détails ont été donnés par *R. Duckert* dans les Helvetica chimica acta[1]); nous ne ferons qu'en rajouter un qui a son importance dans la préparation de la fluorone: il est préférable d'effectuer la réaction entre le triacétyle-trihydroxy-1,2,4-benzène et le paraldéhyde, au bain-marie, à aussi basse température que possible (30—40°), et de laisser cristalliser le sulfate de la fluorone. Dans ces conditions on obtient un corps d'une assez grande pureté et exempt de produits résineux.

Réactions de la méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6 avec les cations.
Réactif: solution alcool éthylique à env. 0,5 %.

Groupes	Cations	Sol. acide HCl	Sol. alcaline NaOH	Sol. tampon CH_3COONa
Ia		—	—	—
Ib	$Cu^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$	—	A	A
	$Ag^{\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	—
IIa		—	—	—
IIb	$Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$	—	—	—
	$Hg_2^{\cdot\cdot}$	—	—	A
	$Hg^{\cdot\cdot}$	—	A	A
IIIa et	Terres rares	—	A	A
IIIb	$Ga^{\cdot\cdot\cdot}$	—	A	A
	$Tl^{\cdot}$	—	—	—
	$Tl^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	A ?
IVa	$Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ exceptés	—	A	(A)
	$Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	(P)	P	P
	$Ti^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$	P	—	P
IVb	$Ge^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	P	P	P
	$Sn^{\cdot\cdot}$	(P)	—	P
	$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	—	A
	$Pb^{\cdot\cdot}$	(C)	A	A
	$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	A	A
Va	$V^{\cdot\cdot\cdot}$ excepté	—	A	A
	$V^{\cdot\cdot\cdot}$	—	—	P
Vb	$As^{\cdot\cdot\cdot}$	P	P	P
	$As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	P	(P)
	$Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ ($Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, milieu presque neutre)	P	A	A
VIa	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	—	—
	$UO_2^{\cdot\cdot}$	—	A	—
	$Cr^{\cdot\cdot}$	P	—	P
	$Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $W^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	P	—	(P)
VIIa		—	—	A
VIII	$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	—	A	P
	$Ru^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Rh^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pd^{\cdot\cdot}$, $Ir^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	—	—
	$Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Os^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Os^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	—	—	P ?
	$Co^{\cdot\cdot\cdot}$	[2])		

[1]) *R. Duckert*, Helv. **20**, 362 (1937).

[2]) Nous ne pouvons donner d'indication sur le cobalt trivalent, car le complexe dans lequel se trouve ce cation est décomposé en cours de réaction.

Discussion des résultats.

Les adsorptions indiquées dans tous les groupes, à l'exception des cations $Hg_2^{\cdot\cdot}$ et $Hg^{\cdot\cdot}$, sont d'un rouge carminé, le plus souvent très vif.

Hg — Dans le cas du mercure, les précipités d'adsorption sont violets ou saumon pour l'ion bivalent, en milieu tamponné. Au point de vue analytique, aucune de ces adsorptions n'offre d'intérêt particulier.

Gr. IIIa — Nous ne faisons que signaler plus spécialement celles du groupe IIIa et des terres rares, qui vraisemblablement sont des laques (complexes internes).

$Tl^{\cdots}$ — Le précipité d'adsorption signalé pour le thallium trivalent, en milieu tamponné, n'est peut-être que du réactif insolubilisé au cours de la réaction.

$Ti^{\cdots}$ — Le titane trivalent donne un précipité rouge carminé, en milieu acide, prenant une nuance brique, en présence de tampon.

$Ce^{\cdots\cdot}$, $Ce^{\cdots}$ — Le cérium tétravalent se distingue par son précipité brun carminé, qui n'est soluble qu'en milieu nettement acide. Le cérium trivalent donne un précipité de même nature, mais en solution très faiblement acide.

$Ge^{\cdots\cdot}$ — Le germanium tétravalent est remarquable par son précipité rouge brun clair en milieu acide. Cette réaction offre un intérêt analytique.

Sn — Les précipités des cations de l'étain sont trop peu nets pour être retenus.

$V^{\cdots}$ — Le vanadium trivalent donne un précipité rouge carminé, en milieu tamponné.

As — Les précipités d'arsenic rouge vif ou orangé obtenus dans les diverses conditions citées dans le tableau sont très intéressants. Ils se dissolvent dans des acides plus dilués que ne le font les précipités d'antimoine.

Sb — Les cations de l'antimoine donnent des précipités rouge orangé vif très nets, d'un très grand intérêt analytique. Ils sont solubles dans l'acide chlorhydrique de concentration supérieure à 10%.

$Bi^{\cdots}$ — Les cations du bismuth donnent un précipité rouge brun, en milieu neutre. Sans grande importance, parce que peu sensible.

$Cr^{\cdot\cdot}$ — Le précipité violet obtenu avec le cation chrome bivalent, en solution tamponnée, n'est probablement que du colorant insolubilisé.

$Mo^{\cdots\cdots}$, $W^{\cdots\cdots}$, $U^{\cdots\cdot}$ — Le molybdène hexavalent, le tungstène hexavalent, et l'uranium tétravalent donnent, en milieu acide ou tamponné, des précipités très nets, brun rouge pour le premier de ces cations, et rouge orangé pour les deux autres.

$Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdots}$ — Les précipités bleu-violet des cations du fer, en milieu tamponné, attirent notre attention sur deux points:

1° nous avons à faire vraisemblablement à des laques, et

2° ces réactions font ressortir le caractère phénolique des groupes OH de la fluorone.

$Ni^{\cdot\cdot}$ $Co^{\cdot\cdot}$ Os $Pt^{\cdots\cdot}$ — Les ions du nickel, du cobalt, de l'osmium et du platine donnent des précipités qui ne sont peut-être que du colorant insolubilisé au cours de la réaction.

Réactions de la méthyl-9-trihydroxy-2, 3, 7-fluorone-6 avec les anions.

Réactif: Solution alcool éthylique à env. 0,5%.

Groupes	Anions	Sol. alcaline NaOH	Sol. tampon CH_3COONa
IIIa		—	—
IVa		—	—
IVb		—	—
Va		—	—
Vb		—	—
VIa	UO_4'' excepté	—	—
	UO_4''	—	P
VIb		—	—
VIIa		—	—
VIIb		—	—
VIII		R	R

Discussion des résultats.

UO_4'' Nous n'avons à signaler que le précipité carmin violacé des uranates et les réductions des osmiates en osmium métallique.

Conclusion.

De nouveau, comme pour les trois trihydroxybenzènes, les ions du fer et de l'osmium donnent des réactions colorées avec la fluorone.

Les cations suivants: $Ti^{\cdots}$, $Ce^{\cdots\cdot}$, $Ge^{\cdots\cdot}$, $V^{\cdots}$, $As^{\cdots}$, $As^{\cdots\cdots}$, $Sb^{\cdots}$, $Sb^{\cdots\cdots}$, $Bi^{\cdots}$, $Mo^{\cdots\cdots}$, $W^{\cdots\cdots}$, $U^{\cdots\cdot}$ donnent des précipités nets et bien caractérisés. La couleur de tous ces précipités est limitée entre le rouge orangé et le rouge brun.

Nous regrettons de ne pouvoir examiner certains ions qui permettraient de préciser nos conclusions; en effet nous avons dû renoncer à étudier, à cause de leur insolubilité, les éléments Nb^{III}, Ta^{III}, Mo^{III}.

De même, l'étude de $Nb^{\cdots\cdot}$ et $Ta^{\cdots\cdot}$ est rendue très délicate par la très faible solubilité de ces ions, qui ne donnent que des réactions imprécises.

Nous estimons qu'il est intéressant de donner ici la partie du tableau de *Mendeleieff* contenant les éléments qui réagissent avec la fluorone.

Tableau partiel de *Mendeleieff*.

Groupe IV		Groupe V		Groupe VI	
a	b	a	b	a	b
C Si			N P		O S
Ti *Ti*$^{\cdots}$ (Ti$^{\cdots\cdot}$)		**V** *V*$^{\cdots}$ (V$^{\cdots\cdot}$) V$^{\cdots\cdots}$?		Cr	
	Ge Ge$^{\cdot\cdot}$? *Ge*$^{\cdots\cdot}$		**As** *As*$^{\cdots}$ *As*$^{\cdots\cdots}$		Se
Zr (Zr$^{\cdots\cdot}$)		Nb Nb$^{\cdots}$? *Nb*$^{\cdots\cdots}$*		**Mo** Mo$^{\cdots}$? Mo$^{\cdots\cdot}$? (Mo$^{\cdots\cdots}$) *Mo*$^{\cdots\cdots}$	
	(Sn) *Sn*$^{\cdot\cdot}$ *Sn*$^{\cdots\cdot}$		**Sb** *Sb*$^{\cdots}$ *Sb*$^{\cdots\cdots}$		Te
Ce (Ce$^{\cdots}$) *Ce*$^{\cdots\cdot}$					
	Hf Hf$^{\cdots\cdot}$*	Ta Ta$^{\cdots}$? *Ta*$^{\cdots\cdots}$*		**W** W$^{\cdots}$? W$^{\cdots\cdot}$? W$^{\cdots\cdots}$? *W*$^{\cdots\cdots}$	
	Pb (Pb$^{\cdot\cdot}$) (Pb$^{\cdots\cdot}$)		**Bi** *Bi*$^{\cdots}$ Bi$^{\cdots\cdots}$?		Po
		Pa		**U** *U*$^{\cdots\cdot}$ U$^{\cdots\cdots}$?	

1) Les symboles **en gras** représentent les éléments qui réagissent avec la fluorone.
2) Les cations *en italique* donnent le précipité rouge caractéristique.
3) Les cations *suivis d'un* ? sont ceux qui présenteraient un grand intérêt, mais qui n'ont pu être étudiés pour des raisons données plus haut.
4) Les cations *entre parenthèse* ne réagissent pas avec la fluorone.
5) Les cations suivis d'une * donnent une réaction très douteuse.

L'étude de ce tableau nous suggère les remarques suivantes:

1° Les ions tétravalents du groupe IVb réagissent nettement.

2° Les ions tri- et pentavalents du groupe Vb réagissent très nettement.

3° Le titane trivalent analogue du vanadium trivalent, réagit comme ce dernier. Par contre le titane tétravalent, se rapprochant beaucoup du silicium, ne donne rien.

4° Le cérium trivalent, qui a tous les caractères des terres rares, donne des adsorptions caractéristiques de ces derniers ions. Mais le cérium tétravalent se comporte comme lui.

5° Nous n'avons pas assez de points de comparaison dans les ions du groupe VIa pour émettre un jugement bien fondé.

Nous aurons l'occasion de montrer au chapitre suivant de quelle façon on peut rendre la réaction de la fluorone spécifique de l'antimoine.

Dosage qualitatif.

Nous faisons remarquer que notre recherche sur les réactions de la fluorone ayant été faites d'une façon aussi complète que possible, nous avons trouvé des réactions positives avec certains ions qui diminuent, à première vue, la spécificité de la fluorone vis-à-vis des ions 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'inconvénient pour l'emploi du réactif.

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.

III. ÉTUDE DE LA RÉACTION DES IONS DE L'ANTIMOINE AVEC LA FLUORONE.

Les ions de l'antimoine seuls.

Nous précisons ici les indications données au chapitre précédent.

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 provoquer d'hydrolyse.

La réaction doit se faire dans une solution de p_H égal ou supérieur 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.

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 au p_H 4, par l'ammoniaque, la soude caustique, ou éventuellement par dilution, en employant comme indicateur le méthyl-orange ou le bleu de bromo-phénol.

On introduit 2 à 3 gouttes de réactif dans 5 cm^3 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.

Recherche en godet.

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

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

Sensibilité: 0,2 γ $Sb^{\cdots}$.

Dilution limite: 1 : 10 000 000.

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 serait nécessaire de diluer avec une à plusieurs gouttes d'eau distillée, jusqu'à apparition de la coloration rose. Une tache rose à rouge vif, indique les ions de 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 $Sb^{\cdots}$.

Dilution limite: 1 : 1 000 000.

Recherche sur papier-gélatine (méthode par empreinte).

La façon de procéder est exactement la même que sur papier-filtre (voir thèse de *Th. Hiller*)[1]).

Sensibilité: 0,5 γ $Sb^{\cdots}$.

Dilution limite: 1 : 100 000.

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 triacétyl-trihydroxy-1,2,4-benzène par l'acide chlorhydrique ou sulfurique à 15%. On dépose une goutte sur un papier-filtre, par exemple. On y ajoute une goutte de solution d'antimoine et on 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.

Les ions de l'antimoine en présence d'autres ions.

Les différentes manières de trouver l'antimoine par les méthodes décrites plus haut (godet, papiers, ...) en présence même des ions qui réagissent, ont été données en détail dans un article des Mikrochimica Acta[2]) auquel nous renvoyons le lecteur.

Nous n'indiquons ici que la marche à suivre en présence des ions du fer, qui apportent le plus de perturbations au dosage courant de l'antimoine. Il est facile de masquer cet élément par l'acide phosphorique ou par le fluorure de sodium.

Conclusion.

En suivant strictement la technique préconisée, 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.

IV. EMPLOI DE LA FLUORONE DANS LES MÉTHODES GÉNÉRALES D'ANALYSE.

A. Recherche des ions de l'antimoine en essai préliminaire.

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.

[1]) *Th. Hiller*, Bull. suisse minéral. **17**, 88 (1937).

[2]) *P. Wenger, R. Duckert* et *Cl. P. Blancpain*, Mikrochimica Acta **1** (1937).

Un certain nombre de cations ($Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, etc.), 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. L'antimoine est totalement à l'état trivalent.

On procède alors à sa recherche par un des moyens indiqués plus haut, en ayant soin de masquer les ions du fer, si leur présence est gênante.

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 on reprend par de l'acide chlorhydrique à 10 %, en présence d'acide tartrique; on filtre. L'argent, le plomb, l'étain et le germanium sont éliminés.

On recherche alors les ions de l'antimoine sur la liqueur, comme plus haut, en masquant les ions du fer éventuellement.

B. Recherche des ions 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 cations 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 les sulfures d'antimoine et d'étain dans l'acide chlorhydrique concentré, on réduit par le magnésium et on identifie les ions de l'antimoine comme nous l'avons indiqué plus haut.

C. Recherche des ions 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]).

On prendra en considération les solutions appelées A et C, dans l'article de cet auteur, et on fera la recherche de l'antimoine comme dans la recherche préliminaire, en masquant les ions du fer.

Solution A. La substance est traitée par l'eau régale, évaporée à sec, reprise par de l'acide chlorhydrique 3 N. On filtre et on recherche les ions de l'antimoine dans la liqueur.

Solution B. Le résidu de A est désagrégé par du carbonate de sodium et du bioxyde de sodium, dans la proportion de 3 à 1; on reprend par l'eau, acidule par l'acide chlorhydrique, filtre et utilise la solution pour l'analyse.

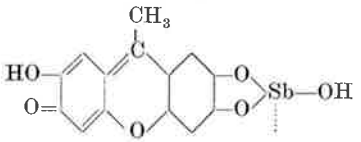
---

[1]) *P. Wenger* et *G. Gutzeit*, Manuel de Chimie analytique. *Georg & Cie.*, Genève (1933). [2]) *G. Gutzeit*, Helv. **12**, 713 (1929).

V. QUELQUES REMARQUES SUR LE DOSAGE QUANTITATIF DE L'ANTIMOINE PAR LA FLUORONE.

Après avoir terminé notre étude analytique qualitative de la fluorone, il était naturel, au vu des résultats obtenus, d'envisager un dosage quantitatif de l'antimoine par ce réactif. En effet, la grande sensibilité de la réaction fluorone-antimoine pouvait faire prévoir un dosage précis.

De plus, on pouvait attribuer au complexe formé, qui confirme l'hypothèse « *Causse-Feigl* », la formule que ces auteurs ont donnée pour le pyrocatéchinate et le pyrogallolate d'antimonyle et écrire:



sans pouvoir toutefois émettre encore d'opinion définitive sur l'emplacement de la coordinance dans le système. Ainsi une molécule de fluorone réagirait avec un atome d'antimoine. Comme la proportion d'antimoine dans le complexe est de 30,8 % (poids moléculaire du complexe 394,83 au poids atomique de l'antimoine 121,76, soit 30,84 %), la précision du dosage gravimétrique ne pouvait être que satisfaisante.

Malheureusement nous avons constaté, dès nos premiers essais quantitatifs, des difficultés que nous avons cherché à éliminer, sans toutefois y parvenir entièrement.

Ainsi la filtration du complexe fluorone-antimoine était longue. Nous sommes parvenus à améliorer les conditions de ce facteur dans l'ordre de 10 à 1; cependant cela ne nous paraît pas suffisant encore.

D'autre part, l'écart de solubilité entre le réactif lui-même et le complexe, est suffisamment grand (0,8 à 0,008 gr.), cependant la valeur absolue de la solubilité du réactif est trop petite pour permettre l'élimination complète de la fluorone par un lavage rapide; ceci nous empêche d'envisager un dosage direct et nous oblige à détruire le complexe pour doser l'antimoine par une méthode classique.

Il serait donc intéressant d'augmenter la solubilité de cette fluorone par de judicieuses substitutions dans la molécule, sans toutefois modifier le produit de solubilité du complexe antimonié, qui par sa faible valeur, donne un intérêt tout spécial à ce réactif.

C'est dans cette direction que nous poursuivons nos recherches.

Genève, Laboratoires de Chimie analytique et de Microchimie de l'Université.