

3 β -Oxy-*äti*ocholansäure-methylester (XI) aus (I).

20 mg 3 β -Acetoxy-*äti*ocholansäure-methylester (XII) aus (VIII) wurden mit 0,2 g KOH in 0,5 cm³ H₂O und 3 cm³ Methanol 2 Stdn. gekocht. Nach Zusatz von Wasser im Vakuum vom Methanol befreit, mit HCl angesäuert und mit viel Äther ausgeschüttelt. Rohprodukt (16 mg) gab mit Diazomethan 17 mg Methylester. Nach Sublimation im Hochvakuum aus Äther-Petroläther feine Nadeln, Smp. 136—137°. Authentisches Vergleichsmaterial¹⁾ sowie die Mischprobe schmolzen ebenso. 1 mg Substanz in 1 Tropfen Methanol gelöst gab mit 1 Tropfen warmer 2-proz. Digitoninlösung in 50-proz. Methanol sofort eine auch in der Hitze unlösliche Fällung. Authentischer (XI) verhielt sich gleich. 3 α -Oxy-*äti*ocholansäure-methylester²⁾ gab keine Fällung.

3 β -Benzoxy-*äti*ocholansäure-methylester aus (I).

15 mg 3 β -Oxy-*äti*ocholansäure-methylester (XI) aus (I) vom Smp. 136—138° in 0,1 cm³ abs. Pyridin mit 20 mg Benzoylchlorid 16 Stdn. bei 20° stehen gelassen. Mit 1 Tropfen Methanol versetzt und 2 Stdn. stehen gelassen. Übliche Aufarbeitung und chromatographische Reinigung des im Hochvakuum bei 60° getrockneten Rohproduktes gab aus Petroläther, dann aus Methanol 10 mg Prismen, Smp. 158—160°. Authentisches Vergleichsmaterial³⁾ sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Der isomere 3 α -Ester³⁾ schmilzt bei 105—107°.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung W. Manser) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

191. Identification des cations de l'arsenic et de quelques éléments voisins: Antimoine, étain et cérium.

(2e partie ⁴⁾)

par P. Wenger, R. Duckert et J. Renard.

(13 X 45)

Etudes des dérivés phénoliques.

Les premières remarques concernant les dérivés phénoliques et leur action sur un système As⁺³—As⁺⁵ avaient été faites sur le trihydroxy-1,2,4-benzène, l'«oxyhydroquinone», en milieu fortement sulfurique.

On avait constaté, en effet, que ce corps, toujours légèrement bleuté, donnait des solutions aqueuses de faible coloration brunâtre ou même bleue si les impuretés étaient plus importantes. Avec les acides concentrés (ClH et SO₄H₂) cette coloration s'avivait, et même

¹⁾ T. Reichstein, H. G. Fuchs, *Helv.* **23**, 658 (1940).

²⁾ J. Sawlewicz, T. Reichstein, *Helv.* **20**, 949 (1937).

³⁾ L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, G. Balla, *Helv.* **25**, 65 (1942).

⁴⁾ Première partie, voir *Helv.* **28**, 1309 (1945); pour tous les détails, se reporter à la thèse de J. Renard, thèse N° 1078, Genève, 1945.

dans le cas de l'acide sulfurique, elle pouvait prendre une intensité telle que les solutions paraissaient noires. C'est sur ces solutions que fut remarqué le comportement différent de l'arsenic(III) et (V), la coloration évoluant vers des teintes différentes pour chacun des deux stades d'oxydation.

A défaut d'autres données précises sur les réactions de coloration de l'arsenic, celle-ci permettait une orientation première des recherches.

Nous avons étudié une série organique aussi grande que possible et pris, çà et là, quelques termes de comparaison. La série choisie a été celle des polyphénols et acides polyphénols benzéniques. Les termes de comparaison ont été: monophénols, phénols-aldéhydes, acides benzéniques, quinone, naphthols.

L'ensemble des résultats ne présente pas un intérêt analytique. Un grand nombre d'indications ne sont que des documents chimiques généraux.

Réactifs: La plupart des réactifs utilisés proviennent des maisons *Siegfried, Kahlbaum, Merck, Schuchardt, Fränkel* et *Landau*. Nous avons dû, cependant, préparer quelques réactifs au laboratoire.

Les essais ont été faits sur les solutions suivantes:

- As⁺³ Anhydride arsénieux en solution d'hydroxyde de sodium N, neutralisée ensuite.
- As⁺⁵ Anhydride arsénique en solution chlorhydrique N, neutralisée ensuite.
- Sb⁺³ Anhydride antimonieux en solution chlorhydrique N à 10% d'acide tartrique.
- Sb⁺⁵ Pyroantimoniate de potassium en solution chlorhydrique N à 10% d'acide tartrique.
- Sn⁺² Chlorure d'étain(II) en solution chlorhydrique N.
- Sn⁺⁴ Chlorure d'étain(IV) en solution chlorhydrique N.
- Ce⁺³ Nitrate de cérium(III) en solution aqueuse.
- Ce⁺⁴ Sulfate de cérium(IV) en solution sulfurique N.

Nous avons effectué toutes les réactions en macro-éprouvettes, chaque fois que la quantité d'acide sulfurique qui devait être introduite dépassait 1 cm³. Pour des volumes inférieurs à 1 cm³, nous avons utilisé des micro-éprouvettes.

Mentionnons aussi que les essais en vue d'obtenir une différence de coloration caractéristique furent tous effectués deux par deux, afin de rester dans des conditions strictement semblables pour chaque stade d'oxydation.

Il est intéressant de laisser se produire l'échauffement, ou, dans certains cas, de l'éviter et de travailler à température constante.

Les essais en godets ont été conduits de façon analogue, toujours parallèlement pour les deux stades d'oxydation.

Dans un certain nombre de cas, nous avons fait des touches sur papier filtre. Bref, nous nous sommes efforcés de mettre en évidence toute réaction de coloration qui aurait pu présenter un intérêt analytique.

Tableau récapitulatif.

Absence de signe = absence de réaction

+ = Réaction typique

(+) = Réaction sans intérêt analytique

[(+)] = Réaction faible, fugace

	As ⁺⁵	Sb ⁺⁵	Sn ⁺⁴	Ce ⁺⁴
Phénol				+
Nitro-2 phénol				(+)
Nitro-3 phénol				[(+)]
Nitro-4 phénol				(+)
Dinitro-2,4 phénol				
Dinitro-2,5 phénol				
Dinitro-2,6 phénol				
Trinitro-2,4,6 phénol (ac. picrique)				
p-Aminophénol		[(+)]		(+)
N-Monométhylaminophénol sulfate (métol)				(+)
Méthyl-3 hydroxybenzène (m-crésol)		(+)		
Méthyl-4 hydroxybenzène (p-crésol)		[(+)]		
Méthyl-5 isopropyl-2 phénol (thymol)		(+)		
Thiophénol		(+)		+
Dihydroxy-1,2 benzène (pyrocatechol)	+	+	[(+)]	+
Méthoxy-1 hydroxy-2 benzène (gaïacol)	+	+	+	+
Diméthoxy-1,2 benzène (vératrol)	(+)	(+)	(+)	+
Dihydroxy-1,3 benzène (résorcinol)	(+)	(+)	+	+
Dinitroso-2,4 dihydroxy-1,3 benzène				
Dinitro-2,4 dihydroxy-1,3 benzène				
Dihydroxy-1,4 benzène (hydroquinone)	+	+		+
Méthoxy-1 hydroxy-4 benzène				
Méthyl-5 dihydroxy-1,3 benzène (orcinol)	(+)	[(+)]		(+)
Propyl-4 dihydroxy-1,2 benzène (propyl-4 pyrocatechol)	[(+)]	+	[(+)]	(+)
ω-Chloracétyl-4 dihydroxy-1,2 benzène (ω-chloracétyl-4 pyrocatechol)	+	(+)	(+)	(+)
Trihydroxy-1,2,3 benzène (pyrogallol)	+	+	(+)	+
Tribromo-4,5,6 trihydroxy-1,2,3 benzène (tribromopyrogallol)	(+)	[(+)]		
Trihydroxy-1,2,4 benzène (oxyhydroquinone) et acétyl dérivé	+	+	+	+
Trihydroxy-1,3,5 benzène (phloroglucinol)	(+)	[(+)]	[(+)]	[(+)]

	As ⁺⁵	Sb ⁺⁵	Sn ⁺⁴	Ce ⁺⁴
Aldéhyde hydroxy-2 benzoïque (aldéhyde salicylique)	(+)	(+)		(+)
Aldéhyde hydroxy-3 benzoïque	(+)	[(+)]	[(+)]	(+)
Aldéhyde hydroxy-4 benzoïque				[(+)]
Aldéhyde dihydroxy-2,4 benzoïque (aldéhyde résorcy- lique)	(+)	[(+)]	[(+)]	[(+)]
Aldéhyde dihydroxy-3,4 benzoïque (aldéhyde protoca- téchique)	(+)	[(+)]	[(+)]	(+)
Aldéhyde méthoxy-3 hydroxy-4 benzoïque (vanilline)		[(+)]		
p-quinone	(+)	(+)		(+)
Acide benzoïque				
Acide phtalique				
Acide hydroxy-2 benzoïque (salicylique)	[(+)]	[(+)]		+
Acide acétoxy-2 benzoïque (aspirine)	[(+)]	[(+)]		(+)
Salicylate de phényle (salol)				(+)
Acide sulfo-5 salicylique				
Acide hydroxy-3 benzoïque				
Acide hydroxy-4 benzoïque				
Acide dihydroxy-2,3 benzoïque (pyrocatéchol-o-car- boxylique)	[(+)]	[(+)]		[(+)]
Acide dihydroxy-3,4 benzoïque (protocatéchique) . .	[(+)]			[(+)]
Acide trihydroxy-2,3,4 benzoïque (pyrogallol-o-car- boxylique)	+	+		(+)
Acide trihydroxy-3,4,5 benzoïque (gallique)	+	(+)		(+)
Acide dibromogallique	+	(+)		(+)
Acide dihydroxy-2,5 dicarboxy-1,4 benzène (dihy- droxy-2,5 téréphtalique)				
Tannin		[(+)]		
Hydroxy-1 naphthalène (α -naphтол)	(+)	(+)		
Hydroxy-2 naphthalène (β -naphтол)	(+)	(+)		
Dihydroxy-1,5 naphthalène		(+)		(+)
Dihydroxy-2,6 naphthalène	(+)	(+)		
Dihydroxy-2,7 naphthalène	(+)	(+)		

Remarques générales.

I. Arsenic.

Les phénols, aldéhydes, quinones et acides que nous avons étudiés donnent fréquemment des colorations avec l'acide sulfurique concentré seul; ce fait n'est d'ailleurs pas nouveau.

L'arsenic trivalent ne donne que les colorations de l'acide sulfurique; il ne réagit donc pas, et cela d'une façon tout à fait générale.

L'arsenic pentavalent présente un comportement très différent dans un grand nombre de cas: il réagit d'une façon visible en provoquant des colorations généralement stables à froid, et plus ou moins fugaces si on laisse s'échauffer la solution d'essai (sous l'action de l'acide sulfurique concentré) et si l'on chauffe purement et simplement.

On est donc autorisé à attribuer ces réactions de coloration à un phénomène rédox, l'arsenic(V) étant l'oxydant. Ces phénomènes se produisent essentiellement en milieu sulfurique de forte concentration. Il n'y a pas simple condensation de molécules organiques par déshydratation, l'acide sulfurique concentré seul réagissant de tout autre manière généralement (exception faite pour les aldéhydes où la réaction de l'acide sulfurique prévaut sur toutes les autres).

Il faut encore faire remarquer que le couple $\text{As}^{+5}-\text{SO}_4\text{H}_2$ n'est cependant pas très actif ou mieux inopérant dans certains cas. Il faut adjoindre de l'acide chlorhydrique, ou tout au moins des anions chlorhydriques (ClNa) fournissant l'acide au contact des réactifs (SO_4H_2).

En poussant l'étude du point de vue organique, on fait la constatation suivante:

A. *Monophénols.* Les monophénols ne réagissent pas, et ceci de façon générale. Des substituants dans les molécules (groupe alcoyl ou nitro . . .) ne «sensibilisent» pas ces corps.

Thiophénols. Le thiophénol est tout aussi indifférent que le phénol.

B. *Diphénols.* Le comportement des diphénols est tout autre. L'arsenic trivalent est sans action, mais l'arsenic pentavalent donne des colorations souvent très marquées. Dans le cas du résorcinol pourtant, la présence de groupes nitroso ou nitro supprime toute réaction. Pour l'hydroquinone, l'éthérisation d'un hydroxyle supprime la réaction caractéristique. La présence d'hydroxyles libres serait la condition de la réaction avec l'arsenic(V).

C. *Triphénols.* L'accumulation des hydroxyles est un facteur favorable. L'arsenic(V) provoque des colorations vives alors que toujours l'arsenic(III) reste sans effet. Il est de fait que les triphénols sont aisément oxydables, à l'exception du phloroglucinol qui, d'ailleurs, donne une réaction moins nette avec l'arsenic. La proximité des hydroxyles serait un facteur important, mais non essentiel ou général: en effet dans la série des diphénols, le résorcinol (ou dihydroxy-1,3 benzène) ne réagit que faiblement, alors que l'hydroquinone (dihydroxy-1,4 benzène) donne des colorations nettes même foncées.

L'acide chlorhydrique ou l'anion chlorhydrique joue le même rôle indispensable que précédemment.

D. *Hydroxyaldéhydes.* Ces corps réagissent déjà facilement avec l'acide sulfurique concentré (les monohydroxy en particulier); dans la plupart des cas toute réaction devient

illusoire. Mais lorsque l'acide sulfurique ne donne que de faibles colorations, le comportement opposé des deux stades d'oxydation de l'arsenic est encore vérifié. L'acide chlorhydrique intervient également.

E. *Quinone*. Ce terme de comparaison ne donne pas grande indication. Sa couleur propre est déjà un inconvénient, accentué par l'acide sulfurique.

II. Antimoine.

Il y a un parallélisme très net entre les réactions de l'arsenic et celles de l'antimoine. Tout d'abord le cation Sb^{3+} ne donne pas de coloration, tout comme l'arsenic(III), et cela d'une façon tout à fait générale.

Les réactions de l'antimoine(V) sont très semblables, quant aux colorations et aux conditions d'exécution, à celle de l'arsenic(V). Il faut cependant remarquer que dans beaucoup de cas, alors que l'arsenic(V) ne réagit pas, on obtient de légères colorations avec l'antimoine(V).

Le fait que l'antimoine(III) ne réagit pas permet de conclure, comme dans le cas de l'arsenic, à des réactions d'oxydation, ce qui se confirme dans le cas de l'hydroquinone transformée en quinhydrone.

Les possibilités réactionnelles plus étendues de l'antimoine(V) indiquent un potentiel oxydant plus élevé pour l'antimoine que pour l'arsenic.

Dans les essais que nous avons faits, nous avons cherché à nous rendre compte de l'action de l'acide chlorhydrique. Les réactions ont été faites sur des solutions de pyroantimoniate de potassium ($Sb_2O_7 \cdot H_2K_2$) ou de pentachlorure d'antimoine fortement chlorhydrique afin d'éviter l'hydrolyse. Les solutions ont une teinte jaune d'or clair par le fait de la présence d'anions $[SbCl_6]^-$. C'est peut-être à cet anion complexe qu'il faut attribuer un pouvoir oxydant particulier. En tout cas, la formation de quinhydrone est liée à la présence d'acide chlorhydrique, donc d'anions $[SbCl_6]^-$.

Ce sont toujours les polyphénols et leurs dérivés carboxylés qui donnent les colorations les plus nettes, et qui peuvent présenter un intérêt analytique; les sensibilités ne sont jamais très grandes.

A. *Monophénols*. Les quelques colorations obtenues avec des homologues ou avec le p-aminophénol ne présentent pas d'importance analytique; les teintes sont pâles.

Le comportement du thiophénol est curieux, sans être très typique.

B. *Diphénols*. Il y a très généralement réaction de coloration nette sauf dans le cas des dinitroso- et dinitro-résorcins (analogie avec l'arsenic).

Le cas de l'hydroquinone, cité plus haut, est tout à fait intéressant. La formation de quinhydrone n'est pas une réaction sensible, alors que la coloration brunâtre obtenue en milieu sulfurique uniquement l'est beaucoup plus.

C. *Triphénols*. Le parallélisme avec l'arsenic(V) est total. Les polyphénols réagissent nettement et donnent les essais de l'antimoine les plus intéressants.

D. *Hydroxyaldéhydes*. Dans ce cas les réactions sont moins évidentes; l'acide sulfurique provoque déjà des condensations et des teintes marquées qui gênent beaucoup.

E. *Quinone*. Il n'y a pas de teintes nettes.

F. *Acides*. Ils ne sont nullement atteints par l'antimoine(V).

G. *Acides-phénols*. Bien que déjà moins actifs que les phénols, ils donnent assez généralement des colorations; cependant il y a aussi moins de netteté que dans le cas de l'arsenic(V). Deux d'entre eux sont indifférents.

H. *Naphtols*. Les réactions sont assez marquées, mais pas typiques. L'acide sulfurique seul joue déjà un rôle trop important. Il n'y a pas de possibilité analytique.

III. *Étain*.

Les réactions de l'étain sont beaucoup moins nombreuses que celles de l'arsenic ou de l'antimoine.

Tout d'abord, le cation bivalent ne réagit jamais (nous laissons de côté les réactions de l'ion Sn^{2+} avec les nitrophénols qui ne se produisent qu'en milieu alcalin). En cela, l'étain(II) se comporte comme l'arsenic(III) et l'antimoine(III), et l'on peut en conclure, comme auparavant, que les réactions de coloration de l'étain(IV) sont essentiellement dues à des phénomènes d'oxydo-réduction.

Le rôle joué par l'acide chlorhydrique ne peut guère être découvert, les solutions d'étain ne pouvant guère n'être que chlorhydriques.

A. *Monophénols*. Aucune réaction (sauf en milieu alcalin).

B. *Diphénols*. Les réactions sont plus nombreuses, certaines très nettes. Il y a analogie avec l'arsenic(V) et l'antimoine(V) pour les phénols simples. En général, ces réactions sont peu marquées, à l'exception de celles du galacol et du résorcinol. Les possibilités analytiques sont faibles.

C. *Triphénols*. L'analogie avec l'arsenic et l'antimoine se manifeste encore; les colorations sont cependant moins marquées. L'hydroxyhydroquinone peut présenter un certain intérêt.

D. *Quinone*. Aucune réaction.

E. *Acides*. Aucune réaction.

F. *Acides-phénols*. Aucune réaction. L'étain diffère totalement des deux autres éléments étudiés. Le pouvoir oxydant est moins élevé; les phénols sont déjà moins atteints et les acides-phénols ne le sont pas. Il faut noter que déjà l'arsenic et l'antimoine n'apportent que des réactions moins marquées avec les acides-phénols qu'avec les phénols correspondants.

G. *Naphtols*. Aucune réaction.

IV. *Cérium*.

La différence entre les deux cations du cérium est très grande. Le cation Ce^{3+} ne réagit qu'exceptionnellement: cas du dinitro-2,5 phénol où le cérium(IV) ne réagit d'ailleurs pas.

Quant au cation Ce^{4+} , il provoque de nombreuses colorations. Son comportement le rapproche beaucoup de l'arsenic et encore plus de l'antimoine, présentant un pouvoir oxydant supérieur encore à celui de ce dernier élément. L'analogie de réaction est frappante, le cas de l'hydroquinone est typique, on obtient la quinhydrone; mais la présence d'acide chlorhydrique est défavorable. C'est donc le cation Ce^{4+} ou tout au plus un acidocomplexe avec l'acide sulfurique $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]'$ qui possède le plus grand pouvoir oxydant.

L'étude du cérium vient confirmer que les réactions sont dues à l'oxydation.

Le rôle de l'acide chlorhydrique est aisé à définir: cet acide ne modifie généralement pas la réaction; dans certains cas, il diminue la sensibilité ou la netteté. Il n'y a en effet pas de forme complexe typique comme dans le cas de l'arsenic ou de l'antimoine.

A. *Monophénols*. Les réactions ne sont pas très marquées, sauf pour le phénol et le thiophénol, qui donnent des colorations nettes.

B. *Diphénols*. Comme dans le cas des trois autres éléments étudiés, c'est avec les corps de ce groupe que l'on voit les réactions les plus typiques et les plus sensibles.

Nous avons déjà relevé le cas intéressant de l'hydroquinone. C'est le pyrocatéchol et son éther méthylique qui présentent les meilleures possibilités.

C. *Triphénols*. Les réactions sont encore marquées, mais moins importantes que pour les diphénols.

D. *Hydroxyaldéhydes*. Les colorations ne sont pas très évidentes, comme cela s'est déjà produit pour l'arsenic, l'antimoine et l'étain.

E. *Quinone*. Faible réaction.

F. *Acides*. Aucune réaction.

G. *Acides-phénols*. Comme ce fut déjà le cas, les colorations sont moins nettes qu'avec les phénols correspondants, sans être pour cela sans intérêt.

H. *Naphtols*. Réactions sans importance.

Etude de quelques réactions intéressantes.

Nous avons repris l'étude de quelques réactions les plus intéressantes pour en déterminer la sensibilité et la spécificité dans le groupe analytique du cation envisagé.

Réactifs de l'arsenic.

Pyrocatéchol. (Solution à 2% dans l'eau.)

Coloration brun très foncé pour l'arsenic(V). Quasi incolore pour l'arsenic(III).

Ce réactif n'est pas très sensible (25 γ). La spécificité n'est pas du tout intéressante non plus, car on obtient avec les éléments du groupe des colorations très marquées, généralement avec des précipités.

Sb⁺⁵ vert foncé; Au⁺³ violet noir; Se noir verdâtre; Mo⁺⁶ bleu foncé; Sn⁺⁴ vert foncé; Pt⁺⁴ bleu vert foncé; Te noir; V⁺⁵ vert foncé.

Ce réactif ne peut donc pas être utilisé pour la recherche du cation étudié; par contre, il peut permettre de distinguer les valences supérieures des éléments As, Sb, Sn et Ce des valences inférieures, et cela avec beaucoup de précision, les cations inférieurs ne donnant aucune réaction.

Gaiacol. (Solution à 5% dans l'alcool éthylique.)

Coloration verte avec l'arsenic(V), passant au brun. Pas de réaction avec l'arsenic(III).

La réaction de l'arsenic(V) n'est pas sensible (350 γ dans 1 cm³). La spécificité est la même que dans le cas du pyrocatéchol.

Hydroquinone. (Solution à 10% dans l'eau.)

Coloration brun rouge avec l'arsenic(V). Légère teinte jaune avec l'arsenic(III).

La réaction reste toujours peu sensible pour l'arsenic (200 γ dans 1 cm³); le réactif est très peu spécifique.

Sb⁺⁵ noir bronzé; Au⁺³ violet; Se rouge; Mo⁺⁶ coloration verte; Sn⁺⁴ pas de réaction; Pt⁺⁴ brun; Te noir; V⁺⁵ verdâtre; Ce⁺⁴ noir bronzé.

Il n'est pas possible de proposer ce phénol comme réactif de l'arsenic.

Pyrogallol. (Solution à 1% dans l'eau.)

Précipité noir dans une solution jaune d'or avec l'arsenic(V). Légère teinte violette avec l'arsenic(III).

La sensibilité de 10 γ par cm³ ne peut pas être dépassée. La spécificité n'est pas étendue; les éléments du même groupe réagissent aisément et donnent des colorations ou presque toujours des précipités fortement colorés. La présence d'acide chlorhydrique est indispensable.

Sb⁺⁵ violet; Au⁺³ violet; Se brun rouge; Mo⁺⁶ brun noir; Sn⁺⁴ gris brun; Pt⁺⁴ brun violet; Te noir; V⁺⁵ brun noir; Ce⁺⁴ rouge.

Ce réactif ne permet que la distinction entre les deux cations de l'arsenic, et avec une sensibilité assez grande (10 γ par cm³). Pour atteindre cette limite, il faut travailler en godet.

Hydroxyhydroquinone. (Solution à 1% dans l'alcool éthylique.)

Bien que les réactions de ce phénol soient typiques, nous ne pouvons pas le proposer parce que les produits commerciaux ou de synthèse sont rarement purs et les impuretés diminuent énormément ses possibilités d'utilisation.

Coloration rouge avec l'arsenic(V). En éprouvette, anneau vert foncé (60 γ); l'arsenic(III) donne une teinte brun rouge.

Le dérivé triacétylé donne la même réaction.

Acide pyrogallol o-carboxylique. (Solution à 1% dans l'eau)

Coloration rouge avec l'arsenic(V); pas de coloration avec l'arsenic(III).

En milieu chlorhydrique et sulfurique simultanément, la réaction n'est guère sensible (500 γ) et peu spécifique, puisque des colorations peu différentes sont obtenues avec les éléments voisins.

Sb⁺⁵ coloration violet brun; Au⁺³ coloration jaune brun; Se rouge; Mo⁺⁶ coloration rouge brun; Sn⁺⁴ aucune réaction; Pt⁺⁴ pas de réaction; Te aucune réaction; V⁺⁵ coloration brune.

Nous ne pouvons pas recommander ce réactif pour l'arsenic.

Acide gallique. (Solution à 1% dans l'eau)

Coloration brun rougeâtre (thé) avec l'arsenic(V); pas de coloration avec l'arsenic(III).

La réaction n'est que peu sensible: 90 γ .

La spécificité est peu étendue: l'antimoine réagit de même façon. Voici les colorations remarquées:

Sb⁺⁵ coloration brun vert; Au aucune réaction en milieu chlorhydrique; avec acide sulfurique: violet; Se précipité rouge; Mo⁺⁶ précipité brun noir; Sn⁺⁴ aucune réaction; Pt⁺⁴ aucune réaction; Te aucune réaction; V⁺⁵ vert brunâtre.

Ce réactif n'est guère utilisable dans l'analyse.

Réactifs de l'antimoine.

A propos de l'arsenic nous avons déjà vu le pyrocatechol, le gaïacol, l'hydroquinone, le pyrogallol, l'hydroxyhydroquinone, l'acide pyrogallol o-carboxylique et l'acide gallique. Il y a peu de différence entre l'antimoine et l'arsenic, et peu de différence également avec les autres éléments du groupe. Cependant, il faut noter trois cas intéressants et utiles.

Pyrocatechol

Ce réactif permet une distinction entre les cations Sb^{+++} et Sb^{++++} . L'antimoine(V) donne une coloration vert foncé avec une sensibilité de 60 γ dans 5 cm^3 (sans acide chlorhydrique). La spécificité n'est évidemment pas étendue (voir arsenic).

Hydroquinone

La formation de quinhydrone est une réaction très élégante et assez spécifique dans le groupe analytique. Malheureusement, les autres éléments donnent des colorations intenses et la sensibilité n'est que très faible (2000 γ).

Acide pyrogallol o-carboxylique

En présence d'acides chlorhydrique et sulfurique simultanément la réaction n'est pas du tout spécifique (voir arsenic) et sans intérêt. Mais en l'absence d'acide sulfurique, en milieu chlorhydrique concentré, l'antimoine(V) seul réagit (coloration jaune brun), l'arsenic(V), l'étain(IV), le platine(IV), le sélénium, le tellure et le cérium(IV) ne réagissent pas. Le molybdène(VI) et le vanadium(V) gênent en donnant des colorations rouge et brun jaune. L'or(III) donne une coloration et un précipité jaune brun. La sensibilité est de 60 γ dans 1 cm^3 , à chaud.

Réactifs de l'étain.

Nous ne pouvons pas retenir de réaction: en effet, le gaïacol et l'hydroxyhydroquinone (300 γ dans 2 cm^3) ne sont pas du tout spécifiques. Quant à la réaction du résorcinol, elle n'est pas sensible. On peut évidemment distinguer les deux cations de l'étain, Sn^{++} et Sn^{+++} , au moyen du pyrocatechol, réagissant avec le cation tétravalent seulement.

Réactifs du cérium.

Le cérium réagit très aisément et en particulier avec tous les réactifs déjà cités pour l'arsenic, l'antimoine et l'étain.

Plusieurs de ces réactions permettent de distinguer le cérium(IV) du cérium(III).

Nous relevons le cas du gaïacol, coloration rouge, qui donne une sensibilité de 30 γ dans 5 cm^3 , en milieu peu sulfurique.

Comme l'antimoine(V), le cérium(IV) oxyde l'hydroquinone en quinhydrone, avec une meilleure sensibilité, 30 γ dans 0,03 cm^3 .

Les réactifs suivants sont moins sensibles et sans intérêt: pyrocatechol, vétratrol (50 γ dans 5 cm^3), résorcinol (300 γ dans 2 cm^3), pyrogallol (500 γ dans 2 cm^3), hydroxyhydroquinone, acide salicylique, de même que phénol (100 γ dans 5 cm^3) et thiophénol (200 γ dans 1 cm^3) qui ne réagissent pas avec l'arsenic(V), l'antimoine(V) et l'étain(IV).

CONCLUSIONS.

Les cations à la valence maximum uniquement (As^{++++} , Sb^{++++} , Sn^{+++} , Ce^{++++}) réagissent, tandis qu'aux valences inférieures il n'y a aucune réaction.

Il s'agit de réactions d'oxydo-réduction ne présentant pas un caractère spécifique. En effet, ces réactions sont assez générales dans le sous-groupe de l'arsenic (thiosels: As, Sb, Sn, Au, Pt, Se, Te, Mo, V).

Par contre, elles sont sélectives des cations au maximum d'oxydation et peuvent, en cela, servir à distinguer ces ions de leurs inférieurs.

Le pyrocatechol est un réactif de l'arsenic(V) permettant une identification sûre en présence d'arsenic(III) (sensibilité 25 γ dans 5 cm³).

L'acide pyrogallol o-carboxylique, en milieu chlorhydrique concentré (sans acide sulfurique) et à chaud, est un réactif de l'antimoine(V); l'antimoine(III), l'arsenic, l'étain, le platine, le sélénium, le tellure et le cérium ne réagissent pas.

L'hydroquinone est oxydée par l'antimoine(V) et le cérium(IV) en quinhydrone qui cristallise très rapidement.

Dans de nombreux cas, nous avons noté une action particulière de l'acide chlorhydrique, lorsqu'il est en forte proportion. Cela provient des acidocomplexes qui se forment, surtout dans le cas de l'antimoine où l'on obtient facilement l'acide [SbCl₄]H de couleur jaune d'or.

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

192. Die Bildung von Furan-2,5-dicarbonensäure aus *d*-Glucuron und *d*-Galakturonsäure beim Menschen.

Ein neuer Abbauweg für Kohlenhydrate

von B. Flaschenträger, B. Cagianut und F. Meier.

(13. X. 45.)

Unsere Kenntnisse auf dem Gebiete des oxydativen Kohlenhydratabbaues sind auch heute noch sehr lückenhaft. Das mag wohl zum Teil seinen Grund darin haben, dass zunächst die Erforschung des anaeroben Zuckerabbaues in den Arbeiten von *Neuberg*, *Meyerhof*, *Embden* und *Lohmann* im Vordergrund des Interesses stand. Aber der Organismus kann sicherlich für den Umsatz der Kohlenhydrate noch andere Abbauewege einschlagen, für welche Phosphorylierungsprozesse und Zerfall der Zuckermolekel in Dreierbruchstücke nicht benötigt werden. Es sei in diesem Zusammenhang nur an den Zuckerstoffwechsel der Schimmelpilze und der Essigsäure-Bakterien erinnert, durch den in der Hauptsache Oxydationsprodukte mit C-Sechserkette gebildet werden wie Gluconsäure, 5- oder 2-Ketogluconsäure, Kojisäure, 5-Oxymethyl-brenzschleimsäure u. a.¹⁾ Bei

¹⁾ *Bernhauer, K.*, *Ergebn. Enzymf.* **7**, 246 (1938).