1,7-Naphthalindisulfochlorid.

Dieses wurde auf die übliche Weise hergestellt. Die Löslichkeit beträgt in Benzol bei 20° etwa 6%. Es ist aber auch in allen andern Lösungsmitteln löslich. Auffallend ist die Einlagerung von Benzol, Toluol usw. in den Krystallbau. Die auskrystallisierten Prismen besitzen frisch abfiltriert einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt als die im Vakuum getrockneten Krystalle. An der Luft verwittern sie rasch. Aus Eisessig konnte eine solche Einlagerung des Lösungsmittels nicht beobachtet werden. Der Krystallhabitus ist von dem 1,3-Isomeren merklich verschieden, so dass die Verwechslungsgefahr gering ist. Das 1,7-Sulfochlorid krystallisiert aus Eisessig in charakteristischen flachen Prismen, die im Gegensatz zum 1,3-Sulfochlorid an den Enden nicht abgekantet sind.

Smp. 122,2—122,5°.

1,7-Naphthalindisulfamid.

Die Herstellung erfolgte wie beim 1,3-Isomeren. Die Reinigung geschah ebenfalls durch Umfällen aus verdünnter Natronlauge, aus der es nach Zugabe von Salzsäure in Nadeln ausfiel, die in Wasser, Alkohol, Äther und Toluol praktisch unlöslich sind.

Smp. 298—300°.

1,7-Naphthalindisulfosaure Salze.

Die Löslichkeit ist etwas geringer als diejenige der 1,3-Salze, aber immer noch grösser als die aller andern Sulfosäuren. Das Natriumsalz wurde aus dem Sulfochlorid durch Verseifung mit Natronlauge rein erhalten. Es war vorerst grünlich gefärbt, konnte aber durch Waschen mit Methanol schneeweiss erhalten werden. Löslichkeit in Wasser bei 17°: 1 : 2,5, in Methanol: 1 : 25. Nicht aussalzbar aus 25-proz. Kochsalzlösung.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

31. Etude critique des réactifs des cations.

13. Réactifs des cations des éléments des terres rares et de l'yttrium

par P. Wenger et R. Duckert.

(Collaboratrice Mlle Y. Rusconi)

(17 I 45)

Dans une étude précédente, nous avons examiné le cas du cérium¹⁾ que nous ne reprendrons pas présentement. Mais il est nécessaire que nous donnions le résultat de nos recherches sur l'ensemble des terres rares, continuant par là l'étude générale que nous avons entreprise²⁾.

Notre point de départ est la liste des réactifs établie par la « Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux » (1^{er} Rapport de la Commission), ainsi que les indications de la bibliographie à partir de l'année 1937.

Le problème de la détection des terres rares est certainement le plus délicat de l'analyse qualitative minérale, si l'on a recours aux seules méthodes chimiques. En effet, il n'existe pas de réactif spéci-

¹⁾ Helv. 25, 1547 (1942); 26, 416 (1943).

²⁾ 12e Etude, Helv. 27, 1839 (1944).

fique (dans le groupe) pour chacun de ces éléments, à trois exceptions près: le lanthane, le cérium et l'euporium. On peut même dire que pour beaucoup d'entre les terres rares il n'existe pas du tout de réactif chimique, les méthodes de détection physico-chimiques (spectrographie en particulier) permettant une solution pratique et précise de ce problème; les méthodes chimiques générales sont avant tout des procédés de séparations de ces éléments en vue de leur obtention à l'état pur (*G. Urbain*¹⁾).

Il est cependant très utile de pouvoir détecter l'ensemble des terres rares au cours de l'analyse qualitative générale et même de distinguer l'un de l'autre les deux sous-groupes classiques des terres yttriques et des terres cériques. C'est dans ce sens que nous avons orienté notre étude critique.

I. Réactifs généraux des cations des terres rares.

Nous avons retenu comme réactif général celui qui depuis longtemps a été utilisé avec de très bons résultats: l'acide oxalique.

Ce réactif, après élimination des cations qui précipitent par l'acide sulfhydrique en milieu acide, permet de séparer les terres rares des éléments du groupe du sulfure d'ammonium. On peut opérer de la façon suivante: le précipité de sulfures et d'hydroxydes, obtenu en milieu ammoniacal par l'action du sulfure d'ammonium, est filtré pour éliminer les éléments alcalino-terreux qui se trouvent en solution. Le précipité redissous dans un acide est traité par l'hydroxyde et le peroxyde de sodium. Les ions des éléments V, Al, Cr, U, Be, In et Zn passent en solution, tandis que ceux des éléments Fe, terres rares, Y, Ti, Zr, Th, Sc, Mn, Co, Ni et même In partiellement, précipitent sous la forme d'hydroxydes ou d'hydrates d'oxydes. Ce dernier précipité est traité par l'acide chlorhydrique qui fait passer en solution les ions des éléments Fe, Ti, Zr, In, Mn, Co et Ni, tandis que le résidu contient les ions des terres rares et ceux du cérium, du thorium et du scandium. Il pourra donc être examiné de plus près en vue de la détection des éléments des terres rares, par l'emploi de l'acide oxalique, une fois les derniers éléments cités repris en solution²⁻⁴⁾.

Voici les caractéristiques du réactif:

Acide oxalique, HOOC—COOH.

Réactif: Solution saturée d'acide oxalique dans l'eau.

Technique: En macro-éprouvette, à chaud, en milieu légèrement acide (ClH).

Caractéristique: Précipité cristallin blanc.

Limite de perceptibilité: 50 [D]⁵⁾. — *Limite de dilution*: 10⁻⁵.

Spécificité: Précipitent également: Y, Th, Ba, Sr, Ca. Ne précipitent pas: Nb, Ta, Al, Fe, U, Ti, Zr, Hf, Sc.

Bibliographie: ⁵⁻⁸⁾.

¹⁾ *G. Urbain*, Chem. Reviews 1, 143 (1925).

²⁾ *A. A. Noyes et W. C. Bray*, Chem. Reviews 1, 277 (1925).

³⁾ *F. P. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 19e éd., *F. Deuticke*, Vienne 1943, p. 504.

⁴⁾ *P. Wenger et G. Gutzeit*, Manuel de Chimie analytique qualitative minérale, *Georg*, Genève 1933, p. 142.

⁵⁾ *F. P. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 19e éd., *F. Deuticke*, Vienne 1943, p. 504. ⁶⁾ *H. Behrens*, Z. anal. Ch. 30, 144 (1891).

⁷⁾ *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse, 2e éd., *L. Voss*, Leipzig 1921, p. 122 à 133.

⁸⁾ *P. Wenger et G. Gutzeit*, Manuel de Chimie analytique qualitative minérale, *Georg*, Genève 1933, p. 142 à 150.

Nous avons éliminé quelques réactifs généraux qui présentaient un intérêt beaucoup moindre que l'acide oxalique. Ce sont:

Acide gallique (*F. M. Semiakin*).

Chlorhydrate de morphine (*F. M. Semiakin*).

Teinture de cochenille (*G. Beck*).

II. Éléments du sous-groupe cérique.

Lanthane, cérium, néodyme, praséodyme, samarium.

Nous avons éliminé:

Tétrahydroxy-1,2,5,8-anthraquinone (quinalizarine) (*A. S. Komarowski et I. M. Korenman*) pour ne garder que l'acide succinique qui permet une identification sûre des éléments cériques par une recherche au microscope. Les succinates des éléments cériques se présentent sous la forme de buissons d'aiguilles fines et incolores, alors que les éléments yttriques cristallisent très différemment et n'amènent pas de perturbation.

Acide succinique, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Réactif: Succinate d'ammonium solide.

Technique: Sous le microscope, en milieu neutre avec un excès de réactif.

Caractéristique: Buissons d'aiguilles fines incolores.

Limite de perceptibilité: 30 [M]^{0,01}. — *Limite de dilution*: 10^{-2,52}.

Spécificité: Ne réagit pas: Ta. Précipité amorphe: Zr. Précipité brun: Fe(III).

Cristallisation différente: Nb, U, Eu, Be, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Th, Sc, Ca.

Bibliographie: 1).

III. Éléments du sous-groupe yttrique.

Europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutécium (cassiopéium), ainsi que l'yttrium.

Après avoir éliminé 2 réactifs:

Acide glycolique (*Behrens-Kley*),

Acide hydroxy-2-butyrique ou acide hydroxy-2-isobutyrique (*Behrens-Kley*),

nous retenons, comme réactif de ce sous-groupe, l'acide lactique qui permet une recherche sous le microscope; les éléments yttriques donnent des prismes incolores caractéristiques. Les autres ions des éléments des terres rares ne réagissent pas.

Acide lactique, $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$.

Réactif: Acide lactique pur.

Technique: Sous le microscope, en milieu neutre.

Caractéristique: Prismes incolores.

Limite de perceptibilité: 10 [M]^{0,01}. — *Limite de dilution*: 10⁻³.

Spécificité: Ne réagissent pas (en proportion 100 : 1): Nb, Ta, Fe, U, Ce, La, Nd, Zr, Th, Ca.

Réagit de la même façon: Sc.

Bibliographie: 2).

1) *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse, 2e éd., *L. Voss*, Leipzig 1921, p. 125 à 132.

2) *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse, 2e éd., *L. Voss*, Leipzig 1921, p. 123.

IV. Lanthane.

Nous avons pour cet élément un réactif spécifique: l'iode; c'est la raison pour laquelle nous avons éliminé tous les autres dont voici la liste:

- La^{...} 1¹⁾ Sulfate disodique (sulfate dithallique) (*Behrens-Kley*).
- La^{...} 3 Succinate d'ammonium (*Behrens-Kley*).
- La^{...} 9 Jaune d'aniline S (*I. M. Kolthoff*).
- La^{...} 10 Tétrahydroxy-1,2,5,8-anthraquinone (quinalizarine) (*I. M. Kolthoff*).
- La^{...} 11 Hydroxy-8-quinoléine (oxine) (*Th. I. Pirtea*).

Iode, I₂.

Réactif: Acétate de sodium à 1% dans l'eau. Iode 0,02 N. Ammoniaque N.

Technique: En macro-éprouvette, en présence d'acétate alcalin, en milieu légèrement alcalin (ammoniaque) (chauffer éventuellement).

Caractéristique: Précipité floconneux bleu.

Limite de perceptibilité: 3000 [D]². — *Limite de dilution:* 10^{-3,18}.

Spécificité: Spécifique dans le groupe des terres rares et des éléments voisins.

Gènent: les cations fortement colorés.

Même réaction: amidon.

Bibliographie: ²⁾.

V. Cérium.

Nous avons déjà étudié cet élément pour lui-même et publié le résultat de nos recherches dans ce périodique³⁾.

VI. Europium.

G. Beck, dans ses études sur les terres rares, a découvert un réactif spécifique de l'euporium (dans le groupe de ces éléments); cette spécificité provient du potentiel réducteur exceptionnellement élevé du cation Eu^{...}.

Zinc + cacothéline. $Zn + C_{21}H_{21}(OH)_2 \cdot (NO)_2 \cdot N_2O_3 \cdot NO_3H$.

Réactif: Acide chlorhydrique 5 N, zinc métallique, solution de cacothéline à 0,25 % dans l'eau.

Technique: En micro-éprouvette, en milieu acide (ClH) et réducteur (Zn).

Caractéristique: Coloration violette.

Limite de perceptibilité: 3 [C]¹. — *Limite de dilution:* 10^{-3,52}.

Spécificité: La réaction est spécifique dans le groupe des terres rares.

Même réaction: Sn^{...}, Mo^{...}, W^{...}, V^{...}, Nb^{...}, U^{...}, Ti^{...}, Re^{...}.

Bibliographie: ⁴⁾.

VII. Éléments Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

On ne connaît pas de réactifs spécifiques de ces éléments, mais quelques réactifs généraux qui ne présentent pas d'intérêt; c'est pourquoi nous les avons éliminés.

En voici la liste:

Pr^{...} 4, Nd^{...} 4 et Sm^{...} 4, Succinate d'ammonium (*Behrens-Kley*).

Pr^{...} 7 et Nd^{...} 7 Tétrahydroxy-1,2,5,8-anthraquinone (quinalizarine)

(*A. S. Komarowski et I. M. Korenman*).

¹⁾ Ces numéros ont été adoptés dans le 1^{er} Rapport de la «Commission des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux».

²⁾ *D. Krüger et E. Tschürsch*, B. **62**, 2776 (1929).

³⁾ *Helv.* **25**, 1547 (1942) et **26**, 416 (1943).

⁴⁾ *G. Beck*, *Mikroch. Acta* **3**, 141 (1938); C. **1939**, II, 2626; *Abstr.* **1938**, 5333³.

VIII. Yttrium.

Il est normal de traiter ici le cas de l'yttrium qui, bien que n'étant pas un élément des terres rares, se trouve toujours dans ce groupe par le fait de ses propriétés chimiques.

Il nous est impossible de recommander aucun des réactifs qui ont été proposés pour sa recherche, qui sont des réactifs généraux du sous-groupe yttrique. En conséquence, nous avons éliminé:

- Y... 3 Acide oxalique (*Behrens-Kley*).
- Y... 4 Acide lactique (*Behrens-Kley*).
- Y... 5 Acide glycolique (*Behrens-Kley*).
- Y... 6 Acide hydroxy-2-butyrique ou hydroxy-2-isobutyrique (*Behrens-Kley*).
- Y... 7 Acide formique (*Behrens-Kley*).

L'yttrium, comme beaucoup de ses congénères, ne peut pas être identifié d'une manière simple et il faut avoir recours, pour sa recherche dans les terres rares et les minerais de ces éléments, à une méthode de séparation quantitative par cristallisation fractionnée, par exemple, fort longue et fort délicate.

Il reste ainsi un champ d'investigation intéressant pour les chimistes analystes.

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

32. Etudes sur les matières végétales volatiles XXXIII¹⁾.

Sur l'évaluation des alcools tertiaires dans les huiles essentielles

par Y. R. Naves.

(17 I 45)

On attache un très grand intérêt à l'évaluation des alcools primaires, secondaires et tertiaires dans leurs mélanges, notamment dans l'analyse des huiles essentielles. Cet intérêt implique l'examen attentif de toute méthode proposée en vue de remédier à l'absence d'une méthode pratiquement satisfaisante.

La méthode de *Tschugaeff-Zerewitinow* a donné de mauvais résultats dans l'analyse des huiles essentielles; la concordance annoncée²⁾ entre les valeurs déterminées par l'emploi de cette méthode et celles mesurées avec la technique d'acétylation classique était liée à une erreur systématique³⁾. *Zerewitinow*, éprouvant les alcools constituants d'huiles essentielles, a trouvé des valeurs comprises entre 93 et 108 %.

¹⁾ XXXIIe communication: *Helv.* **27**, 1626 (1944).

²⁾ *Z. anal. Ch.* **50**, 680 (1911); **68**, 321 (1926).

³⁾ *Parf. France*, **10**, 247 (1932).