

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).

Les techniques modernes¹⁾ dérivées de la méthode de *Tschugaeff* conduisent à des résultats meilleurs et satisfaisants. Nous mentionnons dans la partie expérimentale qui suit ceux qui ont été observés par Mlle *Hohl*, dans nos laboratoires, avec la technique de *Soltys*.

Schryver a entrepris, en 1899, d'évaluer les phénols en titrant l'ammoniac dégagé au contact de l'amidure de sodium²⁾. Les chimistes de *Schimmel & Cie*³⁾ ont tenté d'appliquer la même technique à l'analyse des alcools, en 1904 et, tout récemment, *Palfray*, *Sabetay* et Mlle *Garry*⁴⁾, ont réinventé cette application.

La technique de *Schryver* exige deux heures de soins attentifs, alors que l'évaluation des alcools au moyen du réactif magnésien est accomplie en l'espace de trente minutes. Cependant, nous avons estimé utile de multiplier les bases expérimentales fixant la valeur intrinsèque de l'application de la technique de *Schryver* à l'analyse des mélanges alcooliques.

L'amidure de sodium commercial renferme, en outre, de diverses impuretés qui le colorent, du fer, parfois du sodium, de la soude, de l'hydruure de sodium. Lorsqu'il a été oxydé au contact d'air, il contient du nitrite et de l'hyponitrite de sodium. L'analyse de ce réactif a été débattue par *Guntz* et *Benoît*⁶⁾. Ces auteurs ont noté que la proportion d'hydruure de sodium (qui est une impureté fort gênante pour l'objet de notre étude) est parfois élevée, ils en ont rencontré 1,8 à 16,1%⁶⁾. La présence d'hydruure peut expliquer le défaut dans le titrage d'alcools. Le produit que nous avons mis en œuvre ne renfermait que 0,12% d'hydruure de sodium et 0,20% de nitrite de sodium (technique de *Guntz* et *Benoît*). Il était exempt de sodium⁷⁾.

Nous avons fait réagir l'amidure de sodium et les alcools au sein de benzène bouillant. Cet hydrocarbure n'est pas attaqué sensiblement et son remplacement par le cyclohexane ou par l'heptane ne présente pas d'avantage. L'influence du verre des appareils est insensible, que nous ayons utilisé le Pyrex, le Duran ou un verre de Bohême⁸⁾.

Par contre, nous avons exclu l'entraînement de l'ammoniac par un courant d'air utilisé par *Schryver*. L'ébullition vive du benzène, entretenue soigneusement durant toute l'opération, est certes peu favorable à l'action de l'air sur l'amidure, il se produit cependant une attaque du réactif projeté sur les parois sèches du ballon à réaction⁹⁾. Il est bon

¹⁾ *Flaschenträger*, Z. physiol. Ch. **146**, 219 (1925); *P. et F. Marrian*, Biochem. J. **24**, 746 (1930); *Roth*, Mikroch. **11**, 140 (1932); *Pregl, Roth*, Mikroanalyse, 192 (1935); *Soltys*, Mikroch. **20**, 107 (1936).

²⁾ J. Soc. chem. Ind. **18**, 533 (1899).

³⁾ Bl. *Schimmel*, oct. **1904**, 135; Voy. *Gildemeister, Hoffmann*, Die ätherischen Öle, 3e éd. t. I, 731.

⁴⁾ Bl. [5] **10**, 131 (1943).

⁵⁾ Ann. chim. [9] **20**, 25 (1923); Bl. [4] **41**, 434 (1927).

⁶⁾ Cfr. *Dennis, Browne*, Am. Soc. **26**, 587 (1904).

⁷⁾ Nous n'avons pas obtenu mieux d'un amidure préparé au laboratoire et broyé dans les conditions usuelles. Préparation: *Guntz, Benoît*, loc. cit.; *Gilbert, Scott, Zimmerli, Hansley*, Ind. Eng. Chem. **25**, 740 (1933); *Peterson, Bergstrom*, Ind. Eng. Chem. Anal. **6**, 136 (1934); *Bergstrom, Fernelius*, The chemistry of the alkali amides, Chem. Reviews **12**, 52 (1933); **20**, 416 (1937).

⁸⁾ Cfr. *Bergstrom, Fernelius*, Chem. Reviews **12**, 79 (1933).

⁹⁾ Cette oxydation est active dès la température ordinaire: *Winter*, Am. Soc. **26**, 484 (1904); *Schröder*, Z. anorg. Ch. **108**, 44 (1919); *Hoffmann*, B. **60**, 1200 (1927). Elle engendre de la soude, du nitrite et du nitrate de sodium et libère de l'ammoniac. L'oxygène

de remplacer l'air par de l'azote. Les essais témoins montrent qu'à des dégagements d'ammoniac faibles et irréguliers on substitue ainsi des dégagements plus faibles et constants, qui demeurent dûs à des causes autres que l'oxydation. Dans le cas où l'on accepte l'erreur variable liée à l'oxydation, il est possible de réduire son importance en utilisant une fiole à réaction profonde et en faisant arriver l'air un peu au dessous du front de condensation des vapeurs de benzène émises régulièrement.

Afin de réduire l'importance des erreurs liées au titrage de l'ammoniaque, nous avons absorbé l'alcali dans une solution d'acide borique à 4%, suivant le procédé de *Winkler*¹⁾. Le titrage a été effectué en l'absence d'acide carbonique, le vert de bromocrésol servant d'indicateur. La solution d'acide sulfurique 0,1 n a été étalonnée en l'absence d'acide borique, au vert de bromocrésol, au moyen de carbonate de sodium, l'anhydride carbonique étant expulsé par ébullition dès avant le virage définitif. Au cours du titrage d'ammoniaque, nous avons éliminé l'effet d'acide borique et l'effet d'indicateur par l'exécution d'un essai témoin, à dilution égale. L'effet des sels d'ammonium est négligeable²⁾.

Dans ces conditions, l'écart entre deux titrages est de 0,1 cm³ au maximum, et pour une quantité d'ammoniaque correspondant à 45 cm³ de solution décimale l'indétermination serait de ce fait moindre que 0,2% sur le titre d'un alcool de poids moléculaire = 150.

Nous avons éprouvé les conditions techniques en évaluant l'eau du chlorure de baryum cristallisé. Nous avons ensuite étudié des alcools et des phénols éprouvés par la technique de *Soltys* et dont la siccité a été vérifiée par des mesures de constante diélectrique³⁾. Dans les conditions sommairement décrites par *Schryver* et précisées ici, nous n'avons pu retrouver les résultats mentionnés par nos prédécesseurs. Les valeurs observées sont toujours supérieures aux valeurs théoriques et le dépassement est fonction du temps consacré à la réaction. L'amidure de sodium ne réagit donc pas seulement sur l'hydroxyle alcoolique ou phénolique. Il trouve d'autres points d'attaque des molécules. Ces réactions accessoires sont aggravées lorsqu'on substitue le toluène au benzène, elles demeurent notables si l'on emploie le pentane.

L'extension de la technique de *Schryver* à l'évaluation des alcools ne présente donc qu'un intérêt restreint. Par rapport à la technique de *Tschugaeff-Zerewitinow*, on peut noter qu'elle substitue à un réactif délicat un réactif assez peu agréable et parfois dangereux à manier, quoi qu'on puisse le conserver sous du benzène et le prélever à la cuiller. Dans l'étude des mélanges complexes tels que les huiles essentielles, elle présente un désavantage très évident: la variété des substances

humide donne le peroxyde NaNH_2 , O_2 d'où se forme le nitrite de sodium. *Rengade* (Ann. chim. [8] 11, 348 (1907)) a constaté la réaction presque quantitative $2\text{CsNH}_2 + 3\text{O} = \text{CsOH} + \text{NO}_2 + \text{NH}_3$. *Schröder*, pulvérisant à l'air un échantillon d'amidure de sodium commercial, a trouvé qu'il se serait fait, en 2 à 3 minutes, 0,58 mol. de peroxyde et 9,9 mol. de nitrite pour 100 mol. d'amidure.

¹⁾ *Meeker, Wagner*, Ind. Eng. Chem. Anal. 5, 396 (1933); *Wagner*, ibid. 12, 771 (1940).

²⁾ *Thomson*, Analyst, 53, 315 (1928).

³⁾ Technique de résonance selon *Naves, Bachmann*, Helv. 27, 648 (1944).

dont la présence fausse l'évaluation des alcools par l'amidure¹⁾ est très considérable, par rapport à celle des produits qui dégagent l'hydrocarbure correspondant au réactif de *Grignard*.

Il est vain de prétendre évaluer sélectivement les alcools primaires, secondaires et tertiaires coexistant dans une huile essentielle par la sodation²⁾ (alcools totaux), l'acétylation pyridinée (alcools primaires et secondaires), la tritylation (alcools primaires) ainsi qu'on l'a proposé³⁾. L'erreur d'une telle opération eu égard aux modes opératoires connus est témoignée par les publications référencées⁴⁾.

Dans l'état actuel de nos connaissances, on peut déterminer les alcools totaux par formylation selon *Béhal-Glichitch* ou par l'action du réactif de *Grignard* (selon *Soltys* par ex.), la somme des alcools primaires et secondaires par acétylation pyridinée selon l'une des variantes modernes de la méthode *Verley-Bölsing*, et en l'absence d'alcools secondaires, les alcools primaires par phtalisation pyridinée selon *Radcliffe* et *Chadderton*⁵⁾, en l'absence de substances non alcooliques interférentes.

Partie expérimentale.

Les déterminations selon *Soltys* ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*; *M. Raymond* m'a assisté dans l'étude de la méthode de *Schryver*.

* *Dispositif expérimental*. Il comprend :

- un ballon de 200 cm³ portant un tube d'amenée de gaz, un réfrigérant à reflux et un dispositif à robinet pour l'introduction du produit à éprouver;
- un récipient absorbeur devant renfermer la solution d'acide borique;
- un circuit d'alimentation en air ou en azote décarbonaté et desséché par passage dans une tour à chaux sodée, deux laveurs à acide sulfurique, un tube à anhydride phosphorique;
- un aspirateur (trompe).

Les joints sont assurés par rodages sur tout le trajet d'ammoniac.

Technique. On place dans le ballon environ 1 g. d'amidure de sodium finement pulvérisé et 30 cm³ de dissolvant après avoir desséché l'appareil et l'avoir éventuellement balayé à l'azote. On porte le dissolvant à l'ébullition sous reflux régulier et fait passer le gaz durant une demi-heure (contrôle au compte-bulles).

Au terme, on met 50 cm³ de solution d'acide borique dans le récepteur, on introduit éventuellement la prise d'épreuve diluée dans 5 cm³ de dissolvant, le dispositif d'introduction étant rincé avec 15 cm³ et l'on poursuit le reflux et le balayage durant une heure et demie. L'ammoniac est titrée par l'acide sulfurique déci-normal en présence de vert de bromocrésol.

¹⁾ Voy. *Haller, Bauer*, Ann. chim. [8] **28**, 378 (1913); *Bergstrom, Fernelius*, The chemistry of the alkali amides, Chem. Reviews **12**, 83—166 (1933); **20**, 428—473 (1937).

²⁾ Le terme de «sodation» nous paraît plus correct que celui d'«amiduration» utilisé par *Palfray* et coll.

³⁾ Bl. [5] **10**, 131 (1943).

⁴⁾ Acétylation pyridinée: *Delaby, Sabetay*, Bl. [5] **2**, 1716 (1935); tritylation: *Sabetay*, C. r. **203**, 1104 (1936).

⁵⁾ Bibl. voy. *Helv.* **25**, 1508, notes 1 et 2 (1942). Des deux techniques de phtalisation pyridinée (l'une à froid, l'autre à chaud) de *Radcliffe* et *Chadderton* que j'ai étudiées, l'une avec *Glichitch*, l'autre avec *Sabetay*, celle «à froid» est la plus précise, la plus exacte, la plus fidèle ainsi que l'a confirmé une longue pratique.

Essais témoins.

cm ³ H ₂ SO ₄ après . . .	1 h. 30	3 h. suppl.	3 h. suppl.
avec air et benzène	1,75	1,55	1,50
avec air et cyclohexane	1,50	1,55	1,05
avec azote et benzène	1,00	1,05	0,45
avec azote et cyclohexane	1,00	0,95	0,45
avec azote et heptane	1,00	1,00	0,50
avec azote et pentane	2,35	2,20	2,75

Le pentane était évaporé après 30 minutes. 1 cm³ a été déduit des titrages effectués sous courant d'azote en benzène ou en cyclohexane, 2,30 cm³ de ceux exécutés avec le pentane.

Essais d'épreuve. Dans la cinquième colonne figurent les valeurs trouvées par les chimistes de *Schimmel & Cie.*, celles indiquées par *Palfray, Sabetay* et Mlle *Garry* leur sont adjointes entre parenthèses.

Produits	Titre selon <i>Soltys</i>	Dissolvant	Valeurs trouvées	Littérature
Alcool benzylique	100,7—99,3	Benzène	108,0—105,7	125,07
Alcool phényléthylique	100,8	—	113,9—109,8	
Alcool phénylpropylique	99,6	—	115,6—116,9 —117,7	168,96
Alcool cuminique	101,3	—	118,6—119,2	
Alcool cinnamique	99,1—101,3	—	115,8—116,1	
Alcool anisique	101,0	—	113,1—113,8	
Para-crésol	101,4	—	99,8—102,7	
Thymol	101,7	—	104,3—109,8	
Isoeugénol	101,4	—	99,1—103,4	
Alcool laurique	100,8	—	105,8	
Alcool cétylique	100,1	—	104,8—107,5	
Géranol	98,8—100,8	—	108,9	195,03— 147,53— 173,35
Linalol, éch. 1	101,0	—	116,1—114,5	157,05—
Linalol, éch. 2	99,6	cyclohexane	113,1	163,07
		pentane	113,0—108,5	(92 à 108)
Citronellol	99,1	benzène	105,4	
		cyclohexane	105,4	
Menthol	110,7	benzène	104,9—109,3	163,60
Terpinéol	100,9	—	110,0	196,36
		cyclohexane	115,3	183,45
Bornéol	99,6	benzène	110,0—115,2	162,76
Cédrol	99,7	—	108,4	
Chlorure de baryum, hydrate 2 H ₂ O		benzene	99,2—101,5	

Essais de prolongation. La solution absorbante est renouvelée deux fois.

Produit	Titration normal (1 h. 30)	Titrages complémentaires	
		1 h. 30	1 h. 30
Alcool benzylique	105,7	2,14	1,33
Alcool cétylique	104,8	4,75	4,75
Linalol, éch. 1	116,1	5,10	4,90
Linalol, éch. 2	113,1	4,76	5,13

RÉSUMÉ.

La méthode imaginée par *Schryver* en vue du titrage des phénols, fondée sur le dégagement d'ammoniac au contact de l'amidure de sodium n'est pas applicable à l'évaluation des alcools. En dehors de l'hydroxyle, d'autres éléments de la molécule réagissent et les valeurs obtenues sont, de ce fait, excessives. Par contre, la méthode de *Tschugaeff-Zerewitinow*, selon la technique de *Soltys*, permet le titrage satisfaisant des alcools, dans l'espace de trente minutes.

Laboratoires Scientifiques de *L. Givaudan & Cie. S.A.*,
Vernier-Genève.

**33. Beiträge zur Kenntnis von Oxy- und Hydrocellulose (I).
Nachweis von Carboxyl- und Carbonylgruppen in Oxycellulose und
von Carbonylgruppen in Hydrocellulose¹⁾**

von Ernst Geiger.

(27. XII. 44).

Wird Cellulose durch Säuren zu Hydrocellulose oder mit Oxydationsmitteln zu Oxycellulose abgebaut, so werden im ersten Falle Carbonylgruppen, im zweiten Falle Carbonyl- und Carboxylgruppen gebildet. Durch den Nachweis dieser Gruppen lassen sich Hydro- und Oxycellulose charakterisieren.

Reaktionen der Carboxylgruppe: Die Carboxylgruppe wurde schon früh durch ihre stark gefärbten Salze mit basischen Farbstoffen nachgewiesen. *G. Witz*²⁾ bediente sich des Methylenblau für qualitative, *G. Lunge* und *J. Bébie*³⁾ für quantitative Bestimmungen. *M. Rebek*⁴⁾ verwandte Krystallviolett. Die vorliegende Untersuchung

¹⁾ Diese Arbeit wurde teilweise an der Sitzung der Sektion Schweiz des Intern. Vereins der Chemiker-Koloristen am 13. Februar 1944 in Luzern vorgetragen.

²⁾ Bulletin Rouen 1882, 448; 1883, 169.

³⁾ Z. angew. Ch. 14, 510 (1901).

⁴⁾ Koil. Z. 92, 217 (1940)