

## 108. Sur la séparation du fluor par distillation d'après *Willard et Winter*

par G. Brunisholz et J. Michod.

(12 III 54)

Pour séparer le fluor des éléments gênant sa détermination, on utilise généralement la méthode de *Willard & Winter*<sup>1)</sup>. Les composés fluorés sont attaqués, en présence de quartz, par l'acide perchlorique concentré; l'acide fluosilicique formé est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau surchauffée. Cette méthode est simple et donne d'excellents résultats. Elle présente néanmoins les inconvénients suivants. 1° La température de distillation doit être maintenue à  $135^{\circ} \pm$  env. 2° ce qui requiert l'attention constante de l'opérateur. 2° En présence de quantités notables de phosphates, un peu d'acide phosphorique est entraîné par la vapeur d'eau. Il est alors nécessaire d'évaporer le distillat préalablement alcalinisé et de le soumettre à une nouvelle distillation<sup>2)</sup>. 3° L'aluminium ainsi que le fer gênent par formation de composés difficilement attaquables<sup>3)</sup>. En présence de ces éléments, on doit d'abord effectuer une première distillation, à  $165^{\circ}$ , avec l'acide sulfurique et, après concentration du distillat, une seconde avec l'acide perchlorique<sup>4)</sup>. 4° L'emploi de l'acide perchlorique n'est pas sans danger.

Afin de maintenir constante la température de distillation, *Willard et al.*<sup>5)</sup> ont proposé un appareil avec réglage automatique (thermomètre à résistance et circuit électronique commandant une valve d'admission d'eau froide dans le ballon à distiller). D'autres auteurs<sup>6)</sup> placent le ballon à distiller dans une enceinte qui contient un liquide approprié (p. ex. tétrachloréthane) maintenu en ébullition.

L'acide phosphorique n'étant que très peu volatil<sup>7)</sup>, les perturbations provoquées par la présence de phosphates proviennent de l'entraînement de gouttelettes de la solution à distiller. On peut éviter ces perturbations en utilisant des appareils munis de chicanes (colonne

1) *H. H. Willard & O. B. Winter*, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **5**, 7 (1933).

2) *D. S. Reynolds*, J. of A.O.A.C. **18**, 108 (1935), par C. **1935**, II, 2095.

3) *E. Rinck*, Bl. **1948**, 321.

4) *Fresenius-Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Bd. VIIa $\alpha$ , p. 178 (Springer, 1950).

5) *H. H. Willard, T. Y. Toribara & L. N. Holland*, Analyt. Chem. **19**, 343 (1947).

6) *W. K. Gilkey, H. L. Rohs & H. V. Hansen*, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **8**, 150 (1936); *W. B. Huckabay, E. T. Welch & A. V. Meller*, Analyt. Chem. **19**, 154 (1947).

7) *E. Cherbulez & J. P. Leber*, Helv. **33**, 2264 (1950).

de *Vigreux*<sup>1)</sup> ou ballon *Claisen* garni d'anneaux de verre<sup>2)</sup>). Le reflux important qu'on obtient avec ce genre d'appareils débarrasse la vapeur des gouttelettes entraînées. Mais le volume du distillat doit être augmenté considérablement. La distillation devient longue, et le dosage du fluor, dans les solutions diluées, est plus délicat. Si on réduit le reflux, p. ex. par calorifugation, un peu d'acide phosphorique passe à nouveau dans le distillat.

Pour le dosage de l'ammoniac, *Parnas*<sup>3)</sup> a décrit un appareil de distillation qui retient, sans reflux notable, les gouttelettes entraînées par la vapeur. Les très bonnes expériences que nous avons faites avec cet appareil nous ont incité à l'adapter au dosage du fluor.

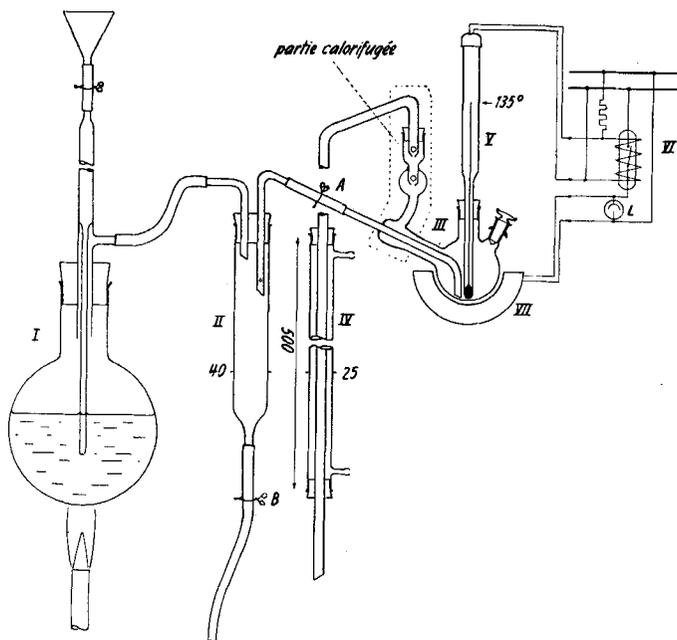


Fig. 1.

Notre appareil, à réglage automatique de la température de distillation, comprend les parties suivantes (fig. 1): I. Générateur de vapeur (ballon de 3 l); II. Trappe; III. Ballon à distiller (détails voir fig. 2); IV. Réfrigérant; V. Thermomètre à contact; VI. Relais (avec lampe-témoin L); VII. Calotte chauffante. (On peut renoncer au réglage automatique de la température; on remplace alors le thermomètre à contact par un thermomètre ordinaire, et la calotte chauffante, par un microbrûleur.)

Le ballon à distiller est en verre d'Jéna, le Pyrex pouvant donner des perturbations<sup>4)</sup>. La «tête» du ballon (partie marquée en pointillés dans la fig. 1) doit être exécutée soigneusement; elle doit être bien calorifugée (flanelle et corde d'amiant) afin de n'obtenir qu'un très faible reflux. Le chauffage du ballon à distiller doit se faire au moyen d'une calotte

<sup>1)</sup> *S. E. Harris & W. G. Christiansen, J. am. pharm. Ass.* **25**, 306 (1936).

<sup>2)</sup> *Fresenius-Jander, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Bd. VIIaα, p. 187* (Springer, 1950).

<sup>3)</sup> *J. K. Parnas, Z. anal. Ch.* **114**, 272 (1938).

<sup>4)</sup> *E. Rinck, Bl.* **1948**, 320.

chauffante (env. 100 W) en tissu de verre. (Ces calottes chauffantes ont l'avantage d'avoir une capacité calorifique assez faible.) Elle est branchée sur un relais commandé par le thermomètre à contact. Le réservoir du thermomètre doit être aussi petit que possible.

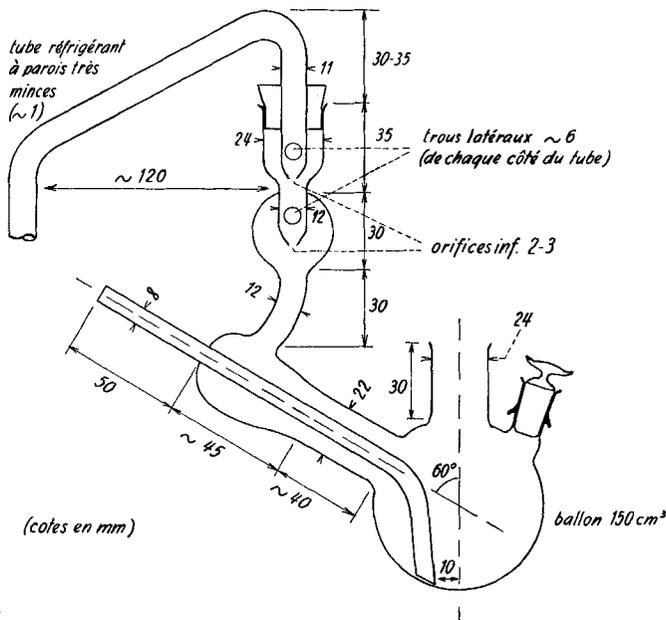


Fig. 2.

L'appareil à distiller décrit ci-dessus a donné entière satisfaction. Non seulement les perturbations dues à la présence de phosphate sont supprimées, mais il est encore possible de remplacer, pour la distillation, l'acide perchlorique concentré par l'acide phosphorique. On évite ainsi les inconvénients que présente l'emploi de l'acide perchlorique concentré et les perturbations provoquées par la présence d'aluminium et de fer. Les ions  $Al^{+++}$  et  $Fe^{+++}$  forment en effet des complexes très stables avec  $H_3PO_4$ , ce qui facilite la décomposition de leurs composés fluorés.

*Mode opératoire.* 1° On introduit dans le ballon à distiller env. 30 billes de verre de 3 mm de diamètre afin d'éviter des soubresauts trop violents. On peut effectuer de nombreuses distillations avant de remplacer ces billes.

2° On ferme la pince A et on ouvre B (fig. 1). On introduit, dans le ballon à distiller, 1 g de poudre de quartz (remarque b), la substance à analyser, un peu d'eau (remarque c) et 15 cm<sup>3</sup> d'acide phosphorique à 85% et on ferme la tubulure latérale (lubrifier le bouchon rodé avec un peu d'acide phosphorique concentré). En présence de carbonates, opérer selon les indications de la remarque f.

3° On place un ballon jaugé sous le réfrigérant, on met en marche le chauffage du générateur de vapeur (contenant de l'eau distillée exempte de  $CO_2$ ) et on enclenche la calotte chauffante.

4° Au bout de 15 à 30 min., la solution à distiller s'est concentrée et son point d'ébullition a atteint 135°; le relais interrompt le chauffage de la calotte. On force alors le débit de vapeur, on ouvre ensuite la pince A et on ferme B (fig. 1). On règle maintenant le débit de vapeur de façon à obtenir 250 cm<sup>3</sup> de distillat en env. 20 min. (remarque d).

5° Lorsque la quantité voulue de distillat a été recueillie, on arrête le chauffage. Il se produit une dépression dans le générateur de vapeur, et le contenu du ballon à distiller est aspiré dans la trappe. On rince le ballon avec de l'eau distillée.

6° On titre le fluor, dans des prises aliquotes du distillat, avec  $\text{CeCl}_3$  0,05-n. selon le mode opératoire communiqué antérieurement<sup>1)</sup>.

*Remarques.* a) Pour des quantités de fluor de 5 à 30 mg, on recueille 250 cm<sup>3</sup> de distillat; pour des quantités supérieures, ou lorsqu'il y a présence de beaucoup d'aluminium ou de fer, il faut distiller 500 cm<sup>3</sup>.

b) En présence de silice amorphe ou colloïdale (ou de verre finement pulvérisé), la distillation du fluor n'est pas complète<sup>2)</sup>. La poudre de quartz convient mieux que le verre pillé.

c) Le volume de la prise à distiller ne doit pas dépasser 50 cm<sup>3</sup>. Si on a affaire à une substance solide, il faut ajouter 10–15 cm<sup>3</sup> d'eau.

d) A partir du moment où la température de distillation atteint 135°, il faut conduire la distillation assez rapidement, sinon on risque de ne pas entraîner tout le fluor dans les premiers 250 (resp. 500) cm<sup>3</sup> de distillat. Il faut néanmoins éviter de distiller à une vitesse excessive.

e) Le dispositif de réglage décrit donne une température de distillation constante à env.  $\pm 1^\circ$ .

f) La présence de  $\text{CO}_2$  gênant le titrage du fluor par le chlorure cérique, il faut prendre des précautions lorsque la substance à analyser contient des carbonates. On opère de la façon suivante: Après avoir introduit, dans le ballon à distiller, la poudre de quartz, la substance à analyser et l'acide phosphorique, on agite légèrement l'appareil afin de favoriser le dégagement de  $\text{CO}_2$  et on fait passer un courant d'air pour purger l'appareil (laisser la tubulure du ballon ouverte et connecter l'extrémité du réfrigérant à une trompe à vide).

*Résultats.* Le tableau montre les résultats obtenus avec des quantités variables de F introduit sous forme d'une solution de NaF de titre connu. La précision des dosages est très satisfaisante.

N°	mg F donnés	sels étrangers	cm <sup>3</sup> distillat	mg F trouvés	erreur %
1	5,57	—	250	5,57	—
2	5,57	—		5,57	—
3	9,28	—		9,29	+ 0,1
4	9,28	—		9,21	– 0,8
5	18,55	—		18,83	+ 1,5
6	18,55	—		18,69	+ 0,8
7	18,55	—		18,60	+ 0,3
8	18,55	—		18,69	+ 0,8
9	27,83	—		27,66	– 0,6
10	27,83	—		28,03	+ 0,7
11	55,65	—	500	55,85	+ 0,4
12	55,65	—		55,69	+ 0,1
13	55,65	—		56,07	+ 0,8
14	9,28	1,5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250	9,29	+ 0,1
15	9,28	1,0 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		9,39	+ 1,2
16	18,55	1,0 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		18,64	+ 0,5

<sup>1)</sup> Helv. **37**, 598 (1954).

<sup>2)</sup> H. H. Willard & O. B. Winter, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **5**, 7 (1933).

## SUMMARY.

An automatically controlled constant-temperature still for the *Willard-Winter* separation of fluorine is described. The troublesome double distillation procedure commonly used in the presence of phosphate, aluminium and iron is avoided. The distillation is carried out with phosphoric instead of perchloric acid.

Laboratoire de Chimie minérale et analytique  
de l'Université, Lausanne.

### 109. Über Steroide und Sexualhormone.

200. Mitteilung<sup>1)</sup>.

#### Über die Bestimmung der relativen Konfiguration von C-20 bei Steroiden mit Hilfe der Konstellationsanalyse

von D. Arigoni, B. Riniker und O. Jeger.

(26. III. 54.)

In der vorangehenden Arbeit dieser Reihe<sup>1)2)</sup> berichteten wir über die direkte konfigurative Verknüpfung der Steroide mit dem Glycerinaldehyd. Durch einen einfachen Abbau des  $\Delta^{14}$ -3 $\beta$ -Benzoxycholestens konnte das optisch reine D-(-)-4,8-Dimethyl-nonen-(2)-al-(1) (I = Ia) gewonnen werden, dessen asymmetrisches Kohlenstoffatom dem C-Atom 20 des Cholesterins entspricht. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von C-20 ist auch für das Ringsystem der Steroide von Bedeutung, da dieses asymmetrische Kohlenstoffatom bereits früher mit den Asymmetriezentren des tetracyclischen Gerüsts konfigurativ in Beziehung gebracht wurde.

Die Argumente, welche zugunsten der gebräuchlichen relativen Konfiguration zwischen C-20 und dem Ringsystem sprechen, sind verschiedener Natur. Sie stützen sich z. T. auf die Ergebnisse der röntgenographischen Analyse des Cholesteryl-jodides<sup>3)</sup>, bedienen sich aber hauptsächlich der Betrachtungen über den Verlauf von Reaktionen, die am C-20 stattfinden. Für diese Anschauungen, die von *W. Klyne*<sup>4)</sup> zusammenfassend diskutiert worden sind, konnte in neue-

<sup>1)</sup> 199. Mitt. Helv. **37**, 546 (1954).

<sup>2)</sup> Erratum: In Helv. **37**, 551 (1954), 3. und 4. Zeile von oben lies: 3,820 mg Subst. gaben 10,846 mg CO<sub>2</sub> und 3,993 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O Ber. C 78,51 H 11,98%; Gef. C 77,48 H 11,70%.

<sup>3)</sup> *C. H. Carlisle & D. Crowfoot*, Proc. Roy. Soc. **184 A**, 64 (1945).

<sup>4)</sup> Chem. & Ind. **1951**, 426; *CIBA Foundation Colloquia on Endocrinology*, Vol. VII, 127, J. & A. Churchill Ltd., London 1953.