

Die Chloroformlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand an einer Füllkörperkolonne rektifiziert. Bei 88°/16,5 Torr gingen 94 g (69%) 1-Methylimidazol über (ein beträchtlicher, in Wasser vollkommen löslicher Rückstand blieb im Destillierkolben zurück); $n_D^{20,5} = 1,4971$, Äqu.-Gew. gef. 84,0 (ber. 82,1).

1-Methylimidazolpikrat (aus Äther): Smp.⁸⁾ 155,5–156,5°; nach Umkristallisation aus Alkohol-Wasser, Nadeln von Smp. 156,5–158° (Lit.³⁾ 5): 158–159°).

$C_{10}H_9O_7N_5$ (311,3) Ber. C 38,6 H 2,9 N 22,5% Gef. C 38,6 H 3,2 N 22,3%

*1-n-Butylimidazol*⁵⁾: 136 g Imidazol wurden in 280 ml Methanol gelöst und mit 260 ml 10-n. NaOH versetzt. Diese Lösung wurde auf 70–75° erhitzt und bei dieser Temperatur im Verlauf von 3 Std. tropfenweise mit 356 g (274 ml) n.-Butylbromid unter Rühren versetzt. Die wie beim ersten Beispiel durchgeführte Aufarbeitung ergab 170 g (68,5%) 1-Butylimidazol vom Sdp. 120–123°/18 Torr. $n_D^{20} = 1,4804$, Äqu.-Gew. gef. 124,3 (ber. 124,1).

1-n-Butylimidazolpikrat (aus Äther): Smp. 79–80,5°; nach Umkristallisation aus Alkohol-Äther, derbe Prismen vom Smp. 80–81,5° (Lit.³⁾ 5): 79,5–81,5°).

$C_{13}H_{15}O_7N_5$ (353,3) Ber. C 44,2 H 4,3 N 19,8% Gef. C 44,4 H 4,4 N 19,9%

Die Mikroanalysen wurden in unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. E. HÄBERLI) ausgeführt.

Forschungsabteilung,
SIEGFRIED AKTIENGESELLSCHAFT, Zofingen

⁸⁾ Die Smp. sind nicht korrigiert.

201. Macro- et microdosage de traces de cobalt II¹⁾. Séparation de traces de cobalt par extraction au moyen de dithizone

par D. Monnier, W. Haerdi, J. Vogel et P. E. Wenger

(16 VII 59)

Parmi les procédés de séparation de traces de cobalt, la méthode d'extraction est l'une des meilleures et des plus rapides. La règle du coefficient de partage s'applique particulièrement bien aux très petites quantités, même à celles de l'ordre du nanogramme (10^{-9} g). En multipliant le nombre d'opérations, il est possible de rendre la séparation aussi quantitative qu'il est nécessaire. Comme toutes les méthodes, celle d'extraction présente des inconvénients, par exemple celui de mettre en jeu des complexants organiques qu'il est souvent assez difficile d'éliminer avant le dosage proprement dit. D'autre part, solvant et complexant, si purs soient-ils, renferment parfois des impuretés gênantes. Après examen, nous avons choisi comme mélange extracteur une solution de dithizone dans l'éther. Un certain nombre d'ions métalliques sont extraits avec le cobalt (Pb^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Ag^I , Cu^{II} , Bi^{III} , In^{III} , Sn^{II} , Cd^{II} , Fe^{II} , Tl^I) et peuvent gêner la détermination. Il est vrai que plusieurs d'entre eux (Zn^{II} , Cd^{II} , Pb^{II} , Tl^I) peuvent être réextraits de leur solution organique par HCl 0,01 ou 0,1-m. Nous avons montré que dans ces conditions le cobalt reste quantitativement

¹⁾ I: D. MONNIER, J. VOGEL, W. HAERDI & P.-E. WENGER, Helv. 42, 1672 (1959).

dans la phase organique. De toute façon, lorsque l'échantillon renferme un très grand nombre d'ions, une double séparation est nécessaire. Pour le cobalt, nous proposerons une séparation sur échangeur d'ions (que nous décrirons dans un prochain article) suivi d'une extraction qui fera l'objet de cet article.

Les deux constantes acide/base de la dithizone et la constante de stabilité des complexes que la dithizone forme avec les métaux sont telles qu'en jouant sur le pH, on parvient à séparer le cobalt d'un grand nombre d'éléments. Le tampon citrique de pH compris entre 8 et 9 convient bien à l'extraction de traces de cobalt et prévient la précipitation des ions étrangers. Le but de ce travail est d'étudier le comportement du coefficient de partage du cobalt pour des quantités comprises entre le microgramme (10^{-6} g) et le nanogramme (10^{-9} g). Nos recherches ont été facilitées par l'emploi du cobalt 60, grâce auquel il est facile de déterminer la concentration du cobalt dans les diverses phases et de déceler les pertes de ce métal au cours des diverses opérations.

L'activité a été mesurée sur les solutions au moyen d'un compteur à scintillation Tracerlab P-20 B muni d'un cristal creux, SPG-3. Chaque valeur est donnée en cpm et représente une moyenne de 5 comptages, bruit de fond déduit. Chaque détermination a été faite sur toute la solution aqueuse (2 ml) d'une part et sur toute la solution organique (2 ml) d'autre part.

Afin de fixer une fois pour toutes les microcuries correspondants aux nombres de cpm indiqués dans les tableaux qui vont suivre, nous donnons ci-dessous un tableau comparatif donné par notre compteur à scintillation.

Les étalons utilisés nous ont été fournis par l'Isotope Division, Atomic Energy Research Establishment de Harwell, Grande-Bretagne.

Etalons et cpm correspondants

Etalons*)	$\mu\text{c/g}$	Poids de la source (g)	Activité de l'étalon (μc)	cpm enregistrés**)
A	0,00949 ₄	0,9942	0,00943 ₉	8894
B	0,000950 ₂	1,0152	0,000964 ₆	913
C	0,0000918 ₀	1,0086	0,0000925 ₉	88
*) Etalons reçus dans des ampoules scellées de mêmes dimensions que les éprouvettes utilisées par nous pour le comptage des solutions.				
**) Moyenne de 10 mesures successives, compte tenu du bruit de fond.				

La source de radiocobalt utilisée pour nos mesures nous a été fournie par le même établissement et avait les caractéristiques suivantes: poids de la solution: 0,611₂ g; activité: 1 mc ($\pm 3\%$); pH: 2; conc. totale en Co: 227 $\mu\text{g/g}$ de solution, solution que nous avons portée à 1 litre.

Cobalt 59 utilisé dans ce travail: $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ MERCK, pro anal. Solvants organiques: MERCK, pro anal. Dithizone: produit MERCK, pro anal.

Détermination de la pureté des réactifs. – La teneur en cobalt des réactifs utilisés dans ce travail a été évaluée par les méthodes données dans cet article ou qui seront décrites dans des articles à paraître. 10 ml d'une solution de citrate de sodium à 25%, portée au pH 8 par addition de NaOH n., ont été traités par deux fois au moyen d'une solution de dithizone à 0,05% dans l'éther. Le cobalt a été dosé dans les solutions organiques, après destruction de la dithizone, par spectrophotométrie à l'aide du nitroso-sel R comme réactif. Les quantités trouvées sont dans les limites de sensibilité de la méthode. On peut affirmer que 10 ml de citrate à 10% renferment moins de 0,004 μg de cobalt. Une détermination identique effectuée sur la dithizone montre que 10 ml d'une solution à 0,05% dans l'éther renferment moins de 0,001 μg de cobalt.

1. Extraction du cobalt de ses solutions aqueuses par la dithizone en solution dans le tétrachlorure de carbone et d'autres solvants. — Nous sommes partis des conditions données dans la littérature²⁾ (solution de dithizone dans le tétrachlorure de carbone), que nous avons modifiées afin de les adapter aux dosages de traces de cobalt.

a) *Rendement de l'extraction (solvant: CCl₄) en fonction de la concentration en dithizone.* Les réactifs étant toujours porteurs d'impuretés, nous avons cherché à en réduire les quantités préconisées.

Les extractions ont été effectuées dans les conditions suivantes: solution aqueuse: 2 ml renfermant 0,5 µg de cobalt (mélange de Co inactif et ⁶⁰Co), 3,5% de citrate de Na, pH 8. Solution organique: pour chaque extraction 2 ml de CCl₄, concentration variable de dithizone. Temps d'agitation: 1 minute. Laisser reposer les deux phases pendant 2 minutes avant de les séparer.

Tableau I. *Extraction du cobalt en fonction de la concentration de la dithizone dans le tétrachlorure de carbone*

Conc. % dithizone	cpm initiaux phase aq.	Après 1 ^{re} extraction		Après 2 ^e extraction		Après 4 ^e extract. phase aq. cpm
		phase CCl ₄ cpm	phase aq. cpm	phase CCl ₄ cpm	phase aq. cpm	
0,04	58 500	26 752	27 357	17 816	9 675	1 803
0,008	55 088	5 710	45 762	5 919	40 600	28 782
0,004	57 598	3 561	51 334	4 039	46 050	37 998
0,0016	58 653	881	56 129	772	53 657	50 338

Il n'a pas été pris de précautions spéciales pour éviter les pertes. Les anomalies qu'on observe proviennent du fait que la solution aqueuse n'a pas été lavée avec du solvant pur après chaque extraction.

Comme on le voit, l'extraction de 0,5 µg de cobalt n'est satisfaisante que lorsque la concentration de la dithizone est égale ou supérieure à 0,04%.

b) *Rendement de l'extraction (solvant: CCl₄) en fonction de la concentration du cobalt.* Les conditions sont identiques aux précédentes sauf en ce qui concerne le cobalt, dont la concentration est variable alors que celle de la dithizone dans CCl₄ est constante et égale à 0,04%.

Tableau II. *Extraction de quantités variables de cobalt au moyen de dithizone en solution dans le tétrachlorure de carbone*

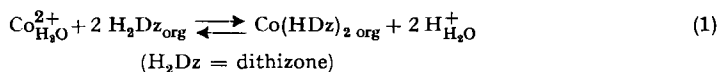
Co à extr. µg	cpm initiaux phase aq.	Après 1 ^{re} extraction		Après 2 ^e extraction		Après 4 ^e extract. phase aq. cpm
		phase CCl ₄ cpm	phase aq. cpm	phase CCl ₄ cpm	phase aq. cpm	
0,5	58 500	26 752	27 357	17 816	9 675	1 803
0,05	5 605	2 478	2 615	1 679	870	149
0,005	500	239	236	123	86	11

²⁾ E. B. SANDELL & R. W. PERLICH, *Ind. Eng. Chemistry, Anal. Ed.* **11**, 305 (1939); E. H. ELLIS & J. F. THOMSON, *ibid.* **17**, 274 (1945); G. CHARLOT & D. BEZIER, *Analyse quantitative minérale*, p. 495 (1955); G. MORRISON & H. FREISER, *Solvent Extraction in Anal. Chemistry*, p. 202 (1957); J. H. YOE & H. J. KOCH, *Trace Analysis*, p. 653 (1957).

Les % extraits après 4 extractions sont respectivement de 91,0% (Co 0,5 μg), 89% (Co 0,05 μg) et 82,5% (Co 0,005 μg). On obtient ces valeurs en faisant le rapport de la somme des cpm de toutes les solutions CCl_4 aux cpm de la solution aqueuse initiale.

Comme on le voit, les conditions d'extraction ne sont pas favorables, car il faut au moins 4 extractions pour avoir, selon la quantité de cobalt mise en jeu, un rendement de 80 à 90%. En multipliant les extractions, on augmente les pertes et les contaminations et on met en jeu des quantités relativement très grandes de dithizone. Pour le dosage de traces, on devra donc rechercher des conditions meilleures.

c) *Rendement de l'extraction (solvant: CCl_4) en fonction du temps d'agitation.* Le coefficient de partage correspondant à l'équilibre (1) est de $K = 4,6 \cdot 10^{-4}$ ³⁾ (citrate



de Na 0,2-m.). On devrait donc extraire, en une seule opération, la quasi totalité du cobalt. Or les résultats du tableau II montrent qu'après 4 opérations il reste encore d'importantes quantités de cobalt dans la phase aqueuse. Bien que la littérature recommande une agitation énergique de 30 sec., nous avons supposé qu'après ce temps, l'équilibre était encore fort loin d'être atteint. C'est ce que montre le tableau III, 1^{re} partie. Les essais ont été faits sur 2,5 μg de cobalt, le temps de séparation des phases est de 2 minutes, pour le reste conditions identiques à celles données sous a).

Tableau III. *Extraction du cobalt par la dithizone en solution dans l'éther ou le tétrachlorure de carbone, en fonction du temps d'agitation*

Solvants	Temps d'agitation, min.	1/4	1/2	1	2	5	15	30	60
CCl_4	cpm au départ	8381	8278	8264	8217	8386	8277	8204	8074
	cpm extrait, phase org.	1882	3466	4740	6855	7280	7449	8204	7758
	% extrait	22,5	42	58	83	87	90	96	96
éther	cpm au départ	8338	8528	8203	—	—	—	—	—
	cpm extrait	7258	8291	8043	—	—	—	—	—
	% extrait	87	97	98	—	—	—	—	—

Comme on le voit, pour le CCl_4 l'équilibre entre les phases n'est pas encore atteint après 30 minutes d'agitation car après ce temps, bien que l'extraction soit presque quantitative, le coefficient de partage calculé ne correspond pas encore à celui donné dans la littérature. Placé devant ce dilemme: prolonger le temps d'agitation à 30' ou effectuer au moins quatre extractions successives, il nous a semblé préférable de rechercher un autre solvant pour lequel l'équilibre s'établirait plus rapidement.

d) *Etude de l'extraction par divers solvants*, conditions identiques aux précédentes.

Cobalt total à extraire 0,5 μg dans un volume de 2 ml. Temps d'agitation 2'. Il n'a pas été procédé à un lavage entre les extractions.

La nature du solvant joue un rôle dans la vitesse avec laquelle s'établit l'équilibre entre les deux phases. Bien que l'éther présente peut-être certains petits inconvénients, il est curieux que son emploi ne soit pas préconisé puisqu'il permet des extractions beaucoup plus rapides.

³⁾ G. IWANTSCHOFF, Das Dithizon und seine Anwendung, p. 39, Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1958.

e) *Rôle de la solution de base sur la vitesse d'extraction (solvants: éther et CCl₄)*. Nous avons effectué l'extraction en présence de citrate de sodium d'une part et de NaCl d'autre part.

Tableau IV. *Extraction du cobalt au moyen de dithizone solubilisée dans divers solvants organiques*

Solvant	cpm initiaux phase aq.	Après 1 ^{re} extraction		Après 2 ^e extraction		Après 4 ^e extract. phase aq. cpm
		phase org. cpm	phase aq. cpm	phase org. cpm	phase aq. cpm	
CCl ₄	57406	32349	22151	12329	9000	2217
Éther	58599	56620	633	986	433	265
CHCl ₃	57705	4676	49572	7650	40802	24255
C ₆ H ₆	55938	18721	37025	13741	19719	5647

Dans le 1^{er} cas la solution aqueuse (2 ml) renferme 0,5 µg de cobalt total, et 1 µg dans le second. L'éther et le CCl₄ contiennent 0,05% de dithizone.

Pour le CCl₄, l'équilibre entre les deux phases s'établit beaucoup plus vite en présence de NaCl 1-m. qu'en présence de citrate de Na 0,15-m. Pour l'éther il n'y a pas de différence appréciable entre l'effet des deux solutions de base. Ce solvant n'ayant pas encore été systématiquement étudié, nous avons déterminé les conditions les meilleures pour l'extraction du cobalt à son aide.

Tableau V. *Extraction du cobalt par la dithizone solubilisée resp. dans l'éther et le tétrachlorure de carbone, en fonction du temps d'agitation et de la solution de base*

Solution de base	Solvant	Temps d'agitation 1'		Non extr. (restant en phase aqueuse) %	Temps d'agitation 120'		Non extr. (restant en phase aqueuse) %
		avant extr. cpm	après extr. cpm		avant extr. cpm	après extr. cpm	
Citrate Na 0,15-m.	éther	11 974	365	3,0	11 919	308	2,6
	CCl ₄	11 705	2858	24,4	11 903	383	3,2
NaCl 1-m.	éther	23 843	643	2,7	23 307	619	2,6
	CCl ₄	23 728	1758	7,4	23 866	628	2,6

2. Etude de l'extraction du cobalt au moyen de solutions de dithizone dans l'éther. – a) Rendement de l'extraction en fonction de la concentration de cobalt.

Conditions: solution aqueuse 2 ml citrate à 3,5%, pH 8, quantité de cobalt total variable. Solution organique 2 ml d'éther renfermant 0,05% dithizone. Temps d'agitation 1'. Temps de décantation 2'. Lavage au moyen de 2 ml d'éther pur.

On peut donc, en une seule extraction et un lavage à l'éther, séparer quantitativement des quantités de cobalt comprises entre 3,25 et 0,0002 µg dissoutes dans 2 ml d'eau, plus le Co provenant des réactifs et solvants et qui est inférieur à 0,0005 µg. L'opération est terminée en quelques minutes. Notons que, selon les essais, nous avons ajouté des quantités variables de ⁶⁰Co afin de nous trouver dans les meilleures conditions pour l'analyse radiochimique. Aucune précaution n'a été prise concernant l'adsorption sur les parois de l'ampoule à séparation; l'expérience montre que dans nos conditions de travail, ce phénomène n'est pas très marqué.

La dernière colonne indique le pourcentage extrait, calculé d'après le rapport entre la somme des cpm des solutions organiques et les cpm de la phase aqueuse initiale. On peut estimer les erreurs à 8% env.

b) *Influence du pH sur l'extraction.*

Tableau VI. *Extraction de quantités variables de cobalt au moyen de dithizone en solution dans l'éther*

Activité spécifique $\mu\text{c}/\mu\text{g Co}$	Co à extraire μg	Avant la 1 ^{re} extr. solution aqueuse cpm	1 ^{re} extraction		1 ^{re} lavage		% extrait
			phase org. cpm	phase aq. cpm	phase org. cpm	phase aq. cpm	
0,0923	3,25	28253	26979	133	422	116	96
0,1240	0,5	58430	54883	565	967	384	96
0,1150	0,005	537	485	9	31	2	96
4,1	0,002	7701	7438	66	176	28	97
3,3	0,0002	619	594	29	8	18	99
1,7	0,00005	79	72	17	17	17	—

Conditions des essais: solution aq.: 2 ml, soit 1 ml d'une solution de cobalt renfermant 0,5 μg d'un mélange de cobalt inactif et de cobalt 60 (activité $6,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{c}$) et 1 ml d'une solution d'acide citrique 7% préalablement portée au pH voulu par addition de NaOH 2-n. Solution org.: éther renfermant 0,05% de dithizone. Extraction et lavage, voir sous a).

Les valeurs sont évidemment entachées des erreurs inhérentes à la méthode de comptage. On observe que l'extraction est pratiquement quantitative entre les pH 7 et 10. Il est nécessaire pour parfaire la séparation, d'effectuer un lavage à l'éther ce qui a pour effet, entre autres, de permettre la récupération de la plus grande partie du complexe adhérent aux parois de l'ampoule de séparation. Ce phénomène est plus marqué qu'avec le CCl_4 , étant donné la volatilité de l'éther.

Tableau VII. *Rendement de l'extraction du cobalt au moyen de dithizone solubilisée dans l'éther, en fonction du pH*

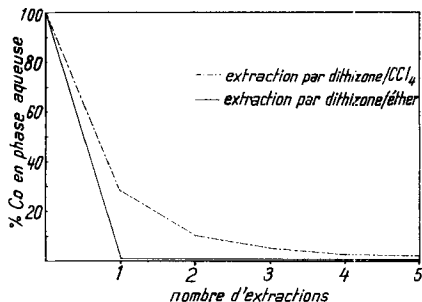
pH	cpm initiaux solution aq.	Après 1 ^{re} extraction		1 ^{er} lavage		% extrait cpm
		phase org. cpm	phase aq. cpm	phase org. cpm	phase aq. cpm	
2	55136	179	53470	293	53167	0,8
4	54164	3432	48475	1301	46518	8,7
6	54350	16354	35556	6013	30572	23
6,5	54150	21660	32508	5308	23456	50
7	56491	53506	1186	1470	659	97
8	53332	52576	576	1431	457	102
10	54183	53467	712	1468	506	101
12	56229	51800	2488	1493	1604	95
14	56427	37484	12914	6199	6052	77

3. *Comparaison entre l'extraction à l'éther et l'extraction au tétrachlorure de carbone.* – a) *Extractions successives.*

Solution aqueuse: 2 ml renfermant 2 μg de cobalt total (inactif + cobalt 60), milieu citrique 3,5%, pH 8. Solution organique: 2 ml d'une solution de dithizone à 0,05% resp. dans l'éther et le CCl_4 . Temps d'agitation: 1 min. Temps de décantation: 2 min. Voir graphique.

Des essais identiques ont été faits sur une quantité totale de cobalt de 2,5 μg ; les courbes obtenues sont très semblables à celles du graphique.

b) *Rôle du temps d'agitation sur le rendement de l'extraction.* Les résultats sont donnés dans le tableau III; ils correspondent à l'extraction de 2,5 μg de cobalt par une solution CCl_4 -dithizone et par une solution éther-dithizone.



c) *Relation entre la concentration en dithizone et le rendement de l'extraction.* Pour arriver à mettre en jeu aussi peu de dithizone que possible tout en obtenant une extraction pratiquement quantitative en une opération, nous avons effectué une série de déterminations avec une concentration variable de dithizone (v. tabl. VIII).

Les conditions d'extractions sont les mêmes que celles mentionnées sous a). Concentration du cobalt total, 2,5 μg ; temp. 25°.

Tableau VIII. Rendement de l'extraction du cobalt en fonction de la concentration de la dithizone dans l'éther et le CCl_4

Solvants	Conc. dithizone	0,005%	0,025%	0,035%	0,050%	saturation
éther	cpm solut. aq. initiale . . .	8149	8316	8468	8111	—
	cpm solut. org. après l'extr.	1169	7396	8002	7920	—
	% extrait	14	89	95	98	—
CCl_4	cpm solut. aq. initiale . . .	8375	8289	8374	8027	8343
	cpm solut. org. après 1 ^{re} extr.	883	3152	4060	4212	6511
	% extrait	11	38	49	57	79

Il faut au moins 0,04 à 0,05 % de dithizone dans les conditions où nous travaillons pour que l'extraction soit quantitative avec une seule extraction.

d) *Extractions successives, par l'éther et le CCl_4 , de très petites quantités de cobalt, étudiées en fonction du temps d'agitation.*

Phase aqueuse: 0,002 μg de cobalt dans 2 ml, citrate 3,5%, pH 8. Phase organique: 2 ml éther ou CCl_4 à 0,05% de dithizone. (Cobalt provenant des réactifs et solvants, inférieur à 0,0005 μg).

En une seule extraction d'une minute et un lavage, il est possible d'extraire quantitativement quelques nanogrammes de cobalt avec l'éther alors qu'il faut 30' pour obtenir le même résultat avec CCl_4 .

4. Récupération du cobalt en vue de son dosage. — a) *Réextraction.* Selon la littérature⁴⁾, il est possible de faire repasser le cobalt rapidement en solution aqueuse par agitation de la solution organique avec une solution HCl 6-m. ou même

0,01-m. Les essais que nous avons faits montrent que, pour de très petites quantités de cobalt, l'opération n'est pas quantitative quelle que soit la concentration en acide. Si le rendement de cette opération est meilleur avec le CCl_4 qu'avec l'éther, il n'est satisfaisant ni dans l'un, ni dans l'autre cas, même après trois extractions.

Tableau IX. *Extraction du cobalt par la dithizone solubilisée dans l'éther ou le CCl_4 , en fonction du temps d'agitation*

Solvant	Temps d'agitation, minutes	Activité solution aq. initiale cpm	1 ^{re} extraction solution org. cpm	2 ^e extraction solution org. cpm	3 ^e extraction solution org. cpm	Total extrait %
CCl_4	1	8247	5016	1254	452	81
	15	8215	7103	503	108	94
	30	8099	7638	319	28	99
éther	1	8103	7856	138	32	99
	15	8136	7790	161	25	98

On améliore un peu le rendement en utilisant l'acide nitrique à la place de HCl, sans rendre la récupération quantitative. Dans notre cas, il est donc préférable d'effectuer une destruction du réactif.

b) *Minéralisation de la dithizone*. Pour le dosage spectrophotométrique le résidu de la minéralisation ne doit présenter ni coloration, ni trouble. Pour le dosage polarographique il faut que la matière organique soit entièrement détruite, sinon les restes organiques sont susceptibles de donner des sauts dans le voisinage de celui du cobalt. En outre, les acides doivent être très purs et utilisés en aussi petites quantités que possible. Nous avons en effet constaté que l'acide nitrique et l'acide perchlorique MERCK *pro anal.* renfermaient des quantités de zinc de l'ordre de 0,2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ¹⁾, susceptibles de gêner le dosage polarographique de traces de cobalt. De plus, lorsque les quantités en expérience sont de l'ordre du microgramme ou inférieures, des précautions doivent être prises pour éviter les phénomènes d'adsorption sur les parois de la capsule, qui se manifestent lors de l'évaporation à siccité. Une série d'expériences effectuées avec le cobalt marqué nous a permis d'établir les conditions permettant d'éviter toute perte de ce genre. En ajoutant des quantités suffisantes d'électrolyte indifférent tel que NaCl, les ions qui en résultent saturer les parois du récipient, et empêchent l'adhérence de l'ion cobalt sur elles. – Pour la destruction totale de la dithizone, on procède comme suit.

Dans une capsule de verre de 3 cm de diamètre et de 1,5 cm de hauteur, on introduit la phase organique (éther-dithizonate de cobalt, éther ayant servi au lavage), on y ajoute 1 ml d'une solution de NaCl ou de KCl 0,1 à 1-m., selon la quantité de cobalt. Ce sel servira ultérieurement comme électrolyte indifférent pour la polarographie. Pour la minéralisation, on ajoute successivement les mélanges suivants: 1 ml de NO_3H conc. + 1 ml de HClO_4 conc., puis 1 ml de HCl conc. et enfin de l'eau (2 ml). Entre chaque addition, on évapore à sec. Afin d'éviter les projections et des pertes par entraînement, pour augmenter aussi le temps de contact entre les acides et la dithizone, et enfin pour empêcher la migration du cobalt sur les parties supérieures de la paroi de la capsule, on recouvre celle-ci pendant toutes les opérations, d'un verre de montre. Le résidu ainsi obtenu est parfaitement incolore; il est dès lors possible d'y doser le cobalt soit par polarographie¹⁾ soit par colorimétrie.

¹⁾ G. IWANTSCHOFF³⁾, p. 168.

Remarques. L'eau est plus soluble dans l'éther que dans le CHCl_3 et le CCl_4 , (9 ml/l pour l'éther, 4,8 ml/l pour le CHCl_3 et 0,62 ml/l pour le CCl_4), mais ce fait n'entraîne pas d'inconvénients pour l'éther en ce qui concerne l'extraction du cobalt. Des essais effectués sur le Fe^{III} et le Na^+ montrent qu'il passe autant de ces ions dans la phase organique au cours de l'extraction avec le CCl_4 qu'avec l'éther.

Dans un prochain article nous donnerons la méthode de dosage spectrophotométrique du cobalt, en particulier pour des quantités inférieures au μg , et le procédé d'extraction par échangeurs d'ions. Puis nous appliquerons ces diverses techniques au dosage du cobalt dans les aciers, dans le zirconium et dans le sang.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche, Commission pour la Science Atomique*, grâce auquel nous avons pu effectuer ce travail.

RÉSUMÉ

L'extraction du cobalt avec l'éther ou le CCl_4 en présence de dithizone est possible jusqu'au nanogramme. En présence de tampon citrique, l'équilibre entre les phases est beaucoup plus lent à s'établir avec le tétrachlorure de carbone qu'avec l'éther; c'est pourquoi, nous préconisons l'emploi de ce dernier qui présente beaucoup d'avantages.

Il est difficile de réextraire le cobalt de ses solutions organiques, surtout lorsqu'elles renferment moins de 1 μg de ce métal. Nous proposons donc une minéralisation de la dithizone après évaporation du solvant, méthode qui évite toute perte en cobalt.

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

202. Über Pteridinchemie

2. Mitteilung¹⁾

Rückoxydation des 2-Amino-6-hydroxy-7,8,9,10-tetrahydro-pteridins an der Luft

von M. Viscontini und H. R. Weilenmann

(22. VII. 59)

In einer früheren Arbeit²⁾ zeigten wir, wie man das 2-Amino-6-hydroxy-7,8,9,10-tetrahydro-pteridin (I) als Sulfitsalz erhalten kann. Gleichzeitig teilten wir mit, dass das freie Tetrahydroderivat unbeständig ist und an der Luft rasch oxydiert wird. Dabei entsteht hauptsächlich das 2-Amino-6-hydroxy-pteridin (V), unter intermediärer Bildung von Zwischenprodukten, die wir damals nicht charakterisierten. Gleiche Beobachtung machte BLAKLEY³⁾, der die Produkte der Rückoxydation der Tetrahydrofolsäure untersuchte; anscheinend konnte er aus der entstandenen Mischung neben Folsäure selbst 2-Amino-6-hydroxy-8-methyl-pteridin sowie Xanthopterin isolieren.

¹⁾ 1. Mitteilung: M. VISCONTINI, *Helv.* **40**, 586 (1957).

²⁾ M. VISCONTINI & H. R. WEILENMANN, *Helv.* **41**, 2170 (1958).

³⁾ R. L. BLACKLEY, *Biochem. J.* **65**, 331 (1957).