

Sur l'emploi du réactif antipyrineiodure dans l'analyse à la touche

Autor(en): **Gutzeit, G. / Weibel, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **16 (1934)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-741487>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

grammes de l'Observatoire de Genève est à jour pour les deux types A_0 et F_0 ¹.

Les résultats sont les suivants:

	α	β	γ	λ_c	λ_e
A_0	1,973	8,83 mm	2,97 mm	4427 Å	4630 Å
F_0	2,476	13,06 mm	3,76 mm	4524 Å	4656 Å

La longueur d'onde effective est celle donnée par une théorie complète, mais pas encore entièrement soumise au contrôle de l'expérience².

On trouve, conformément à la théorie incomplète précédente, des longueurs d'onde effectives plus grandes que les longueurs d'onde centrales. La variation est du même sens, mais beaucoup plus considérable pour la longueur d'onde centrale que pour la longueur d'onde effective.

Observatoire de Genève.

G. Gutzeit et R. Weibel. — *Sur l'emploi du réactif antipyrine-iodure dans l'analyse à la touche.*

On connaît depuis longtemps les combinaisons insolubles que forment les bases organiques azotées en présence d'un iodure alcalin, avec les cations au minimum des éléments qui terminent la quinzième colonne du système périodique de Bohr et leurs voisins, soit As^{+++} , Sb^{+++} , Bi^{+++} , Sn^{+++} . On a utilisé de telles précipitations tout particulièrement pour la recherche des alcaloïdes, et inversement pour l'identification et même le dosage du bismuth (Cf. E. Léger, *Z. anal. Chem.*, 28, 347 [1889];

¹ P. ROSSIER, *Relation entre les abscisses des extrémités d'un spectrogramme stellaire* (2^{me} note). *C. R. Soc. de Phys.*, 1932, II = *Publ. Obs. Genève*, fasc. 20.

Relation entre les abscisses des extrémités des spectrogrammes d'étoiles F_0 . *C. R. Soc. de Phys.*, 1934, I = *Publ. Obs. Genève*, fasc. 25.

² P. ROSSIER, *Sur l'utilisation du prisme-objectif pour la détermination des longueurs d'onde effectives*. *Archives*, 1934 = *Publ. Obs. Genève*, fasc. 25.

J. Aubry, J. Pharm. et Chem., 25, 15 [1922]; F. Feigl et F. Neuber, Z. anal. Chem., 62, 369 [1923]; A. Girard et E. Fourneau, C. R., 181, 610 [1925]; Dankworth et Pfau, Arch. d. Pharm. u. Ber. d. Pharm. Ges., 263, 502 [1925]; G. Gutzeit, Helv. Chim. Acta, XII, 4 et 5 [1929]). D'autre part, quelques-unes de ces réactions étant relativement sensibles pour les ions de l'antimoine, elles ont été proposées pour déceler ces derniers, tout particulièrement dans l'analyse biologique. Tel est le cas, par exemple, d'un mélange d'antipyrine et d'iodure potassique, qui a été recommandé par Caille et Viel (C. R., 176, 1759 [1923]) et reprise dernièrement par Duquenois (C. R., 197, 339 [1933]). Ce réactif présente, en outre, sur les autres bases similaires, l'avantage d'être stable en solution aqueuse. La combinaison formée peut être considérée comme un complexe de superposition (d'addition) entre l'iodure du cation trivalent et une molécule de la base, généralement avec liaison d'une molécule d'acide iodhydrique, soit $\text{Me}^{\text{III}}\text{I}_3(\text{Bs})\text{HI}$.

Il nous a paru intéressant d'examiner les possibilités que pouvait offrir l'application du réactif de Caille et Viel dans l'analyse à la touche. Dans ce but, nous avons étudié d'une façon systématique le comportement des autres ions du même groupe analytique (sulfures acides) vis-à-vis de ce réactif¹. La teneur en iodure de celui-ci présente l'inconvénient de provoquer par oxydation, en présence des sels au maximum, une libération d'iode, dont la couleur brune couvre les réactions propres du cation recherché, ou donne l'illusion de la formation d'un complexe. Pour éviter cet effet perturbant, nous avons utilisé comme agent de réduction une solution 35% d'aldéhyde formique (formol), ce qui nous a permis d'écarter cet inconvénient.

Voici les résultats de nos essais d'orientation effectués sur papier-filtre (les ions étant en solution nettement chlorhydrique):

¹ Réactif selon la formule de Caillet et Viel (*l. c.*):

1 gr antipyrine
2 gr iodure de potassium
30 ccm eau distillée

Groupe des sulfures insolubles dans les polysulfures alcalins

- Hg^{..}** libère l'iode et donne ainsi une tache brune, dont la formation peut être évitée par traitement préalable au formol. Dans ce cas, il reste un précipité jaune pâle d'iodure mercurique.
- Pb^{..}** donne une tache jaune clair d'iodure de plomb.
- Bi^{...}** donne le *complexe* de superposition *rouge orangé*.
- Cd^{..}** donne un précipité blanc, dû probablement à la formation de l'iodure.
- Cu^{..}** libère l'iode et donne ainsi un précipité brun, même en présence de formol.

Groupe des Sulfosels solubles

- As^{...}** donne le *complexe* de superposition *orangé*.
- As^{.....}** libère l'iode et donne ainsi une tache brune, dont la formation peut être évitée en traitant par le formol et en attendant quelques minutes avant l'application du réactif.
- Sb^{...}** donne le *complexe* de superposition *jaune vif*, stable en milieu chlorhydrique concentré.
- S^{.....}** libère l'iode, ce qui réduit Sb^{.....} en Sb^{...}, ion donnant le *complexe* jaune vif (superposition des deux réactions).
- Sn^{..}** donne le *complexe* de superposition *jaune pâle*, instable en milieu chlorhydrique concentré.
- Sn^{....}** pas de réaction en milieu nettement chlorhydrique.
- V^{...}** libère l'iode et donne ainsi une tache brune, dont on peut éviter la formation par traitement préalable au formol.
- Se^{....}** donne le *complexe* de superposition *jaune orangé*.
- [Mo^{VI}O₃Cl₂]** libère l'iode et donne ainsi une tache brune, dont on peut éviter la formation par traitement préalable au formol.
- Te^{....}** libère l'iode et donne ainsi une tache brune, dont on peut éviter la formation par traitement préalable au formol.
- W^{.....}** pas de réaction.
- Au^{...}** libère l'iode et donne une tache brune, dont on peut éviter la formation par traitement préalable au formol.
- Pt^{...}** libère l'iode et donne une tache brune, dont on peut éviter la formation par traitement préalable au formol.
- Ir^{.....}** libère l'iode et donne une tache brune, dont on peut éviter la formation par traitement préalable au formol.

On constatera que les réactions dues à l'oxydation de l'iodure peuvent être évitées (sauf pour le cuivre) si l'on a soin de traiter

la solution à examiner, soit sur papier-filtre, soit en godet, avec un excès de formol. Les cations qui forment des complexes de superposition avec le réactif iodure-antipyrine sont donc les suivants: $\text{Bi}^{\cdot\cdot}$, $\text{As}^{\cdot\cdot}$, $\text{Sb}^{\cdot\cdot}$, $\text{Sn}^{\cdot\cdot}$, $\text{Se}^{\cdot\cdot\cdot}$. En outre, le mercure, le plomb et le cadmium donnent des iodures, dont celui du plomb peut gêner par sa coloration propre. Bien qu'il soit possible d'éliminer le bismuth et le cuivre, en réduisant ces ions à l'état métallique par un stannite alcalin, on voit que la réaction étudiée convient plutôt à la recherche de l'antimoine à l'intérieur du sous-groupe des sulfosels solubles, en l'absence toutefois du sélénium. En effet, les conditions de formation des complexes de l'antimoine, de l'arsenic et de l'étain sont suffisamment différents, pour permettre l'identification de l'antimoine en présence des deux autres ions.

Réactions des ions $\text{Sb}^{\cdot\cdot}$, $\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot}$, $\text{As}^{\cdot\cdot}$, $\text{As}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $\text{Sn}^{\cdot\cdot}$ en milieu chlorhydrique.

$\text{Sb}^{\cdot\cdot}$ Donne, même en solution dans l'acide chlorhydrique concentré, le complexe jaune vif, la limite de perceptibilité étant de 2,5 γ (limite de dilution 1/20.000) aussi bien sur papier-filtre qu'en godet.

$\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot}$ Donne, même en solution dans l'acide chlorhydrique concentré, un précipité jaune brun, qui provient de la libération d'iode dont la couleur brune se superpose à la réaction du cation $\text{Sb}^{\cdot\cdot}$, produite par réduction de l'ion $\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot}$ au moyen de l'iodure du réactif¹. En traitant la liqueur à essayer par le formol, avant d'effectuer la réaction, on évite, pour la plus grande part, la libération gênante de l'iode. Dans ce cas, la limite de perceptibilité est de 5 γ , la limite de dilution de 1/10.000, aussi bien en godet que sur papier-filtre¹.

$\text{As}^{\cdot\cdot}$ Donne, même en solution dans l'acide chlorhydrique concentré, un précipité jaune orangé. Une oxygénation ménagée

¹ Duquenois (*l. c.*) préconise cette réaction pour distinguer les ions $\text{Sb}^{\cdot\cdot}$ et $\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot}$. Toutefois on voit, d'après les résultats de nos essais, que tout oxydant en présence d'antimoine trivalent et du réactif donnerait le précipité jaune-brun soi-disant caractéristique de l'ion $\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot}$.

permet d'éviter la formation du complexe. Sur papier-filtre, il suffit d'attendre 2-3 minutes. En godet, il convient d'ajouter une goutte d'une solution environ 0,15% d'eau oxygénée, puis une goutte de formol pour réduire l'excès de celle-ci.

As⁺⁺⁺ Libère l'iode contenu dans le réactif sous forme d'iodure. Cet effet perturbant peut être évité par traitement de la solution à examiner avec du formol.

Sn⁺⁺ Donne le complexe jaune déjà mentionné, mais seulement en milieu chlorhydrique dilué. Si la teneur en HCl est supérieure à 13%, il n'y a pas de réaction en godet. Sur papier-filtre, il faut dépasser 17,5% HCl pour éviter la formation du précipité jaune pâle.

Il résulte des considérations ci-dessus, que l'on peut déceler l'antimoine en présence des autres ions du groupe des sulfosels solubles, après dissolution des sulfures dans l'eau régale. Dans ce cas, on se trouve en effet en présence des sels au maximum.

Technique.

Dissoudre les sulfures dans l'eau régale. Evaporer à sec, reprendre par l'acide chlorhydrique concentré. Porter une goutte de la solution sur papier-filtre, ajouter 5 gouttes de formol 35%. Après 2-3 minutes, ajouter une goutte du réactif iodure-antipyrine. Une tache jaune-brun indique l'antimoine. Dans ces conditions l'arsenic et l'étain ne réagissent pas. L.P. 5 γ , L.D. 1/10.000. La présence de 100 parties d'ions **As⁺⁺⁺** par rapport à une partie d'ions **Sb⁺⁺⁺** ne modifie pas la sensibilité de la réaction. Il en est de même pour l'ion **Sn⁺⁺⁺**.

Dans la marche habituelle de l'analyse, on dissout les sulfures d'antimoine et d'étain (précipités à partir des sulfo-sels) dans l'acide chlorhydrique concentré. On se trouve alors en présence des ions **Sb⁺⁺⁺** et **Sn⁺⁺⁺** (le sulfure d'arsenic est insoluble). Dans ces conditions, on porte une goutte de la solution sur papier-filtre, et l'on touche avec une goutte du réactif iodure-antipyrine. Une tache jaune vif décèle l'antimoine. L'étain ne réagit pas, mais sa présence augmente la sensibilité de la réaction jusqu'à L.P. 1 γ , L.D. 1/50.000.

Conclusions.

Le réactif iodure-antipyrine, recommandé par Caille et Viel (*l. c.*) est utilisable dans l'analyse qualitative à la touche, à condition d'oxygéner l'ion As^{+++} , et d'éviter les effets oxydants des ions au maximum par un traitement préalable de la solution avec du formol. On peut donc déceler le cation Sb^{+++} en présence des autres ions du même sous-groupe, dans la marche de l'analyse qualitative, si l'on a soin de procéder selon nos indications.

La présente étude a été exécutée dans le Laboratoire de recherches de M. le professeur Wenger, et fait partie d'une suite de travaux sur les réactifs spécifiques des ions et les complexes internes, effectués sous la direction de MM. Wenger et Gutzeit.

Genève, février 1934.

Laboratoire de Chimie analytique de l'Université.

D. Zimmet et E. Frommel. — *L'action de l'extrait de muscle strié (« Lacarnol ») et d'un hormone désinsulinisé du pancréas (« Padutine ») sur le système nerveux de la grenouille.*

Nous avons montré, dans une série de travaux antérieurs, que l'extrait du muscle strié tel qu'il nous est fourni par l'industrie (Lacarnol), jouit de propriétés physiologiques et pharmacodynamiques qui lui sont propres¹.

Le « Lacarnol » ou la « Padutine » injectés dans la veine du lapin, produit une chute brutale de la pression artérielle; cette chute de la pression systolique et diastolique est de courte durée. Il n'y a pas de parallélisme entre la dose injectée et l'effet hypotenseur, la pression tombe de la même hauteur si l'on injecte 1 centimètre cube ou 5, seule la durée de l'hypotension varie légèrement.

Cet extrait de muscle strié ne produit pas de phénomènes d'accoutumance et ce n'est qu'aux très hautes doses que le

¹ Ed. FROMMEL, *Hormones cardiaques hypotenseurs*. Revue médicale de la Suisse romande, sous presse, 1934.