

Zusammenfassung.

Beim Erhitzen von Hydroxyd oder basischem Salz von Nickel oder Kobalt im Bombenrohr auf über 200° bilden sich Hydroxysilicate mit Schichtenstruktur. Sie scheinen trigonal zu kristallisieren und strukturell dem Cronstetit näher zu stehen als dem Antigorit. Die Bildung erfolgt wahrscheinlich in der Weise, dass Kieselsäure des Glases in Lösung geht und sich mit dem festen Hydroxyd umsetzt.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

158. Etude critique des réactifs des cations.

8. Réactifs des cations du cérium

par Paul Wenger et Roger Duckert

(Collaboratrice Melle Y. Ruseoni).

(I. XI. 42.)

Continuant la série de nos publications¹⁾, nous donnons aujourd'hui une étude sur l'élément cérium. Nous exposons, comme toujours, le choix des réactifs déterminé après expérience, ainsi que la liste des réactifs qui doivent être mis de côté vu leurs caractères analytiques défavorables.

Les principes suivant lesquels cette étude est conduite sont ceux que nous avons déjà exposés lors de nos précédents articles¹⁾.

Nous rappelons que le cérium doit être identifié souvent en présence de terres rares; en conséquence, il doit être à ce moment-là à la valence quatre, pour présenter une spécificité suffisante dans ses réactions.

Par contre, en présence du zirconium et du thorium il est naturellement préférable d'avoir le cérium à l'état trivalent pour obtenir la meilleure spécificité.

Le passage d'un stade d'oxydation à l'autre se fait sans difficulté de la façon suivante:

Oxydation du cérium trivalent par le peroxydisulfate de potassium ou le bismuthate de sodium; l'hydroxyde céreux s'oxyde même directement à l'air.

Réduction du cérium tétravalent par l'acide chlorhydrique.

Les données de départ nous ont été fournies par le rapport de la « Commission Internationale des Réactions et Réactifs Analytiques Nouveaux », complétées par les indications nombreuses de la bibliographie récente (1937—1942).

¹⁾ Helv. **24**, 657, 889, 1143 (1941) et Helv. **25**, 406, 599, 699, 1110 (1942).

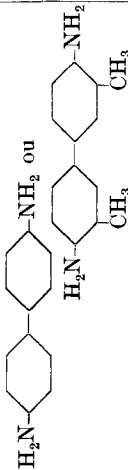
1) Réactifs des ions du cérium dont nous ne recommandons pas l'emploi.

Nous énumérons ci-dessous tous les réactifs que nous avons décidé d'écartier au cours de nos recherches; ils sont groupés en catégories définies par leur défaut caractéristique.

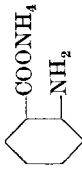

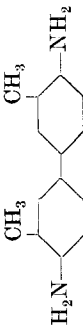
N°	Réactifs	Auteurs	Pas-sensibles	Trop-généraux	Réactions semblables avec les ions du même groupe (Terres rares Zr..., Th...)	Réactifs positifs mais de moindre intérêt que ceux retenus
Ce. 1*)	Sulfate disodique	<i>Behrens-Kley</i>			+	
Ce. 3	Chlorure de césium	<i>E. H. Ducloux</i>		+		
Ce. 6	Acide formique	<i>Behrens-Kley</i>		+		
Ce. 7	Acide oxalique	<i>Behrens-Kley</i>		+		
Ce. 11	Peroxyde d'hydrogène + ammoniac	<i>Lecoq de Boisbandran</i>		+		+
Ce. 13	Molybdate d'ammonium	<i>C. van Zivp</i>	+	+		
Ce. 18	Succinate d'ammonium + peroxyde d'hydrogène	<i>Behrens-Kley</i>		+		+
Ce. 19	Pyrocatechine + thiosulfate de sodium	<i>L. Fernandès</i>		+		
Ce. 20	Tétrahydroxy-1,2,5,8-anthraquinone (quinizarine)	<i>A.S. Komarowsky et I.M. Korenman</i>				
Ce. 21	Pyrogallol	<i>F. M. Schemjakin</i>	+			
Ce. 22	Chlorhydrate de morphine	<i>F. M. Schemjakin</i>				
Ce. 25	Tartrate d'ammonium + peroxyde d'hydrogène	<i>F. Wirth</i>			+	
Ce. 27	Acide gallique + sulfite disodique	<i>F. M. Schemjakin</i>	+			
Ce. 29	Bleu de méthylène	<i>F. M. Schemjakin</i>				+
Ce. 30	Brucine	<i>L. Passerini et L. Michelotti</i>	+			+
Ce. 31	Hydroxy-8-quinoléine (oxine)	<i>F. M. Schemjakin</i>			+	+
Ce. 33	Salicylate d'ammonium	<i>R. Berg et E. Becker</i>	+	+		
Ce. 34	Naphthionate d'ammonium	<i>F.M. Schemjakin et A.N. Belokon</i>	+			
Ce. 35	Phénylalanine	<i>F.M. Schemjakin et A.N. Belokon</i>	+			+
Ce. 36	Diméthylglyoxime + chlorure de fer (III)	<i>G. Beck</i>			+	
Ce. 37	Acide p-sulfanilique	<i>E. Montagne</i>				+
Ce. 38	o-Phénanthroline + sulfate de fer (II)	<i>G. Charlot</i>	+			
Ce. 39	Diphénylamine + acide métaphosphorique + acide chromique + anhydride arsenique	<i>G. Charlot</i>				+
Ce. 40	Tannin	<i>R. Lang</i>				+
Ce. 41	Acide carminique	<i>E. Herzfeld</i>				+
Ce. 42	Teinture de cochenille	<i>E. Herzfeld</i>				+
Ce. 43	p-Aminophénylarsinate de sodium (atoxylo)	<i>J. F. Miller</i>	+	+		+

*) Ces numéros sont ceux adoptés dans le premier rapport de la « Commission des Réactifs » (1936).

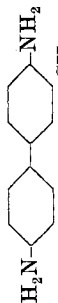
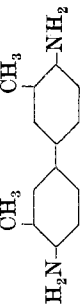

20 Réactifs des cations du cérium dont nous recommandons l'emploi.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
1. Microscope (M).						
Ce...2 (ou Ce...)	<i>Carbonate disodique</i> Na ₂ CO ₃ Solide	1	III* 20° ↓ w	0,05[M] ^{0,03}	6 × 10 ⁻⁵	○ : Pb...Th... Ba...Sr... Ca...
2. Godet (A).						
Ce...12	<i>Acide phosphomolybdique</i> H ₇ [P(Mo ₂ O ₇) ₆] Sol. à 10 % dans H ₂ O	2	III-IV 20° (↓) □ bl	0,52[A] ^{0,03}	6 × 10 ⁻⁴	* : Fe...Co... Mn... n. ○ : Ce... Terres rares
Ce...26	<i>Benzidine ou o-tolidine</i>  Sol. à 0,05 % dans CH ₃ CO ₂ H à 10 %	3 et 4	III CH ₃ CO ₂ Na 20° □ bl	1,5[A] ^{0,1}	6,5 × 10 ⁻⁴	○ : Ag-Cu- Ti-Mn- Fe... * : Au n. ○ : Terres rares, Y...

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
Ce...32	<i>Anthranilate d'ammonium</i> Sol. à 5 % dans H ₂ O ou acide anthranilique à 5 % dans C ₂ H ₅ OH 	5	I-III*) 20° (↓) □ br/r	5[A] ^{0,1}	2 × 10 ⁻⁴	n. ○ : Ce...Th- Zr-Pr- Nd
3. Touche sur papier filtre (B).						
Ce...12	<i>Acide phosphomolybdique</i> H ₇ [P(Mo ₂ O ₇) ₆] Sol. à 10 % dans H ₂ O	2	III-IV 20° □ bl	0,5[B] ^{0,03}	6 × 10 ⁻⁴	* : Fe·Co... Mn... n. ○ : Terres rares
Ce...26	<i>Benzidine ou o-tolidine</i>  Sol. à 0,05 % dans CH ₃ CO ₂ H à 10 % 	3 et 4	III CH ₃ CO ₂ Na 20° □ bl	0,5[B] ^{0,03}	6 × 10 ⁻⁴	○ : Cu-Ag- Tl-Mn- Fe... * : Au- n. ○ : Terres rares-Y...

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
Ce...28	<p><i>Tétraméthyl-diamino-4-4'-triphényl-méthane</i> (leuco-malachite)</p> $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ <p align="center"> C₆H₅</p> <p>Sol. à 0,1 % dans CH₃CO₂H à 40 % neutralisé par NaOH n.</p>	6 et 7	<p>III*</p> <p>20°</p> <p>□ bl/gr</p>	0,03[B] ^{0,03}	5 × 10 ⁻⁶	<p>*: Ag-Tl-Th-Co-Mn</p> <p>n. ○: Terres rares</p>
4. Micro- et macro-épreuves (C et D).						
Ce...26	<p><i>Benzidine ou o-tolidine</i></p>  <p align="center">H₂N-CH₃-NH₂</p>  <p align="center">H₂N-CH₃-NH₂</p> <p>Sol. à 0,05 % dans CH₃CO₂H à 10 %</p>	3 et 4	<p>III</p> <p>CH₃CO₂Na</p> <p>20°</p> <p>□ bl</p>	1[D] ¹	10 ⁻⁶	<p>○: Cu-Ag-Tl-Mn</p> <p>*: Au</p> <p>n. ○: Terres rares-Y...</p>
Ce...32	<p><i>Anthraniolate d'ammonium</i></p>  <p>Sol. à 5 % dans H₂O ou acide anthranilique à 5 % dans C₂H₅OH</p>	5	<p>I-III</p> <p>20°</p> <p>(+) □ br/r</p>	0,5[D] ²	4 × 10 ⁻⁶	<p>n. ○: Th-Zr-Pr-Nd-Ce...</p>

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

ABRÉVIATIONS

(Adoptées par la « Commission Internationale des Réactifs ».)

A: godet	I: fortement acide
B: papier-filtre	II: acide
C: micro-éprouvette	III: neutre
D: macro-éprouvette	IV: alcalin
El: électrographie	V: fortement alcalin
M: microscope	20°: température à laquelle doit être faite la réaction
↓: précipité	□: coloration
w: blanc	v: violet
n: noir	j: jaune
bl: bleu	br: brun
r: rouge	or: orange
gr: vert	w/n: gris

exemple: ↓□r = précipité rouge

○: réaction identique

n. ○: ne réagit pas (permet de discriminer)

*: gêne la réaction

n. *: réagit, mais sans amener de perturbation

+++ cat. = un grand nombre de cations

0,3[A]^{0,03} (symbole de *Feigl*) = sur la plaque de touche, on peut distinguer 0,3 μg (γ) de l'élément dans un volume de 0,03 ml (cm³)

10⁻⁵ = limite de dilution.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1) *Behrens-Kley*, *Mikrochemische Analyse*, 127 (1915).
- 2) *A. S. Komarowsky*, et *I. M. Korenmann*, *Mikrochemie* **12**, 211 (1932).
- 3) *F. Feigl*, *Österr. Chem. Ztg.* **22**, 124 (1919); *C.* **1919**, IV, 592; *Abstr.* **1920**, 1274.
- 4) *L. M. Kuhlberg*, *Zavodskaya Lab.* **7**, 905, (1938); *C.* **1940**, II, 1477; *Abstr.* **1939**, 1622.
- 5) *F. M. Schemjakin* et *A. N. Belokon*, *C. r. Acad. Sci. U. R. S. S. (Doklady)*, N. S. **18**, 275 (1938); *C.* **1938**, II, 363; *Abstr.* **32**, 4470 (1938).
- 6) *L. M. Kuhlberg*, *Zhur. Priklad.* **8**, 1452 (1935); *C.* **1936**, I, 4335; *Abstr.* **1936**, 5143.
- 7) *L. M. Kuhlberg*, *Mikrochemie* **21**, 35 (1936).

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