

37. Etude critique des réactifs des cations.

9. Réactifs des cations du thallium

par Paul Wenger et Roger Duckert

(Collaboratrice Melle Y. Rusconi).

(29 XII 42)

Nous exposons comme précédemment, dans cette neuvième étude sur les réactifs des cations, le choix de ceux-ci déterminé après un contrôle approfondi. Nous donnons également la liste des réactifs qui doivent être écartés, vu leurs caractères analytiques défavorables.

Les principes suivant lesquels cette étude a été conduite ont déjà été exposés dans des articles précédents¹⁾.

Dans les exemples pratiques de l'analyse, le thallium se trouve soit avec les cations précipitant par l'acide chlorhydrique, soit avec les cations alcalins. Nous ne possédons guère de réactifs qui permettent une identification parfaitement spécifique de l'élément qui nous occupe présentement. Il sera cependant possible de parvenir à déceler avec précision le thallium en employant tour à tour un réactif spécifique dans le groupe de l'acide chlorhydrique et un autre également spécifique dans le groupe des cations alcalins.

La plupart des réactifs que l'on rencontre dans la littérature ne sont applicables qu'au cation monovalent, qui peut être décelé aisément à côté du cation trivalent. Réciproquement, quelques réactifs mettant à profit des phénomènes d'oxydoréduction permettent de trouver le cation trivalent en présence du monovalent. L'oxydation du thallium se faisant facilement (par le chlorate de potassium en milieu chlorhydrique par exemple), les réactifs de la valence trois sont utilisables pour le cation monovalent.

Les données de départ nous ont été fournies par le rapport de la « Commission Internationale des Réactions et Réactifs Analytiques Nouveaux », complété par les indications nombreuses de la bibliographie des années 1937 à 1942.

1. Réactifs des ions du thallium 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.

¹⁾ Voir Helv. 25, 1547 (1942).

N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généreux	Réactions semblables avec les ions du groupe des cations alcalins
Tl. 1*)	Acide chlorhydrique	<i>Behrens-Kley</i>			+
Tl. 2	Chlorure de césium	<i>E. H. Ducloz</i>		+	
Tl. 3	Hexacyanoferrate(II) tétrasodique + acétate de calcium	<i>T. Gaspar y Arnal</i>	+	+	
Tl. 4	Thiocyanate d'ammonium	<i>A. J. Steenhauer</i>	+		
Tl. 5	Thiosulfate de sodium	<i>A. J. Steenhauer</i>	+		
Tl. 6	Molybdate d'ammonium	<i>A. J. Steenhauer</i>	+		
Tl. 7	Thiocyanate de mercure(II)	<i>A. J. Steenhauer</i>	+		
Tl. 8	Hexacyanoferrate(II) dicalcique	<i>T. Gaspar y Arnal</i>	+		+
Tl. 9	Brome + hydroxyde de potassium	<i>Ph. F. Brouning</i>	+		
Tl. 14	Acide tartrique	<i>A. J. Steenhauer</i>			+
Tl. 15	β -Aminonaphtalide de l'acide thioglycolique (thionalide)	<i>R. Berg et W. Roehrig</i>			+
Tl. 16	Mercapto-2-benzothiazole	<i>G. Spacu et M. Kuras</i>	+		+
Tl. 19	Hexanitrocobaltate(III) trisodique	<i>S. Tanalar et S. Petrow</i>	+		+
Tl. 23	Sulfure de carbone + sulfure d'ammonium + ammoniaque	<i>M. Picon</i>	+		+
Tl. 28	Acide pierique	<i>A. J. Steenhauer</i>			+
Tl. 29	Tétrahydroxy-1, 2, 5, 8-anthraquinone (quinazarine)	<i>E. Pietsch et W. Roman</i>	+		+
Tl. 30	Hexanitrodiphénylamine-sodium (aurantia)	<i>O. G. Schemziss</i>			+
Tl. 34	Chlorure d'or(III) + chlorure de palladium(II)	<i>N. A. Tananaeff</i>	+		+
Tl. 40	o-Nitrotétréthylidiaminotriphénylméthane (Leuco o-nitro-vert brillant)	<i>L. M. Kuhlberg</i>			+
Tl. 41	Rhodamine B	<i>Ch. C. Müller</i>	+		+
Tl. 42	Trichlorure de hexamminochrome(III)	<i>G. Spacu et A. Pop</i>			+
Tl. 44	Sulfure de sodium	<i>G. Denigès</i>		+	+
Tl. 45	Thiourec	<i>C. Mahr et H. Ohle</i>	+		+
Tl. 46	Diphénylthiocarbazone (ditrizone)	<i>H. Fischer et G. Leopoldi</i>			+
Tl. 47	Azoture de sodium	<i>L. Rosenthaler</i>	+		+
Tl. 48	Tétraiodomercureate(II) dipotassique	<i>H. Jurany</i>	+		+

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

2) Réactifs des ions du thallium dont nous recommandons l'emploi.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
1. Microscope (M).						
TI 20 et 24	THALLIUM (I) <i>Iodure de potassium</i> IK Sol. à 10% dans H ₂ O	1 à 3	III* 20° ↓ □ j	0,03[M] ^{0,01}	1:3,33 × 10 ⁵ (10 ^{-5,62})	○ : Ag ⁺ -Hg ₂ ²⁺ - Pb ²⁺ -Hg ²⁺ * : Ag ⁺
TI 21	<i>Chlorure de platine(IV)</i> Cl ₄ Pt · 8 H ₂ O Sol. à 1% dans H ₂ O	4	I-III 20° ↓ □ j	0,008[M] ^{0,01}	1:1,25 × 10 ⁶ (10 ^{-6,10})	○ : Be ²⁺ -K ⁺ - Rb ⁺ -Cs ⁺ - NH ₄ ⁺ * : Be ²⁺ -K ⁺ - Rb ⁺ -Cs ⁺ - NH ₄ ⁺
TI 22	<i>Dichromate d'ammonium</i> Cr ₂ O ₇ (NH ₄) ₂ Sol. saturée dans H ₂ O	5	I-II NO ₃ H 20° ↓ □ j	0,6[M] ^{0,01}	1:1,67 × 10 ⁴ (10 ^{-4,22})	○ : Ag ⁺ -Hg ₂ ²⁺ - Pb ²⁺ -Ba ²⁺ - Sr ²⁺ n. * : Ag ⁺ - Hg ₂ ²⁺ -Pb ²⁺ - Ba ²⁺ -Sr ²⁺

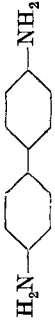
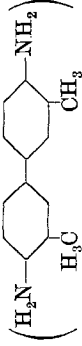
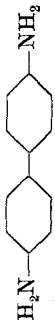
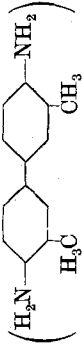
*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
2. Godet (A).						
TI· 20 et 24	<i>Iodure de potassium</i> IK Sol. à 10 % dans H ₂ O	1 à 3	III* 20° ↓ □ j	0,6[A] ^{0,03}	1:5 × 10 ⁴ (10 ^{-4,70})	○ : Ag ⁺ -Hg ₂ ²⁺ Pb ²⁺ -Hg ²⁺ * : Ag ⁺
TI· 35	<i>Acide phospho-12-molybdique</i> + <i>acide bromhydrique</i> [P(Mo ₂ O ₇) ₆]H ₇ + BrH Acide phospho-12-molybdique: sol. saturée dans H ₂ O. — Acide bromhydrique à 50 %	6 à 7	II BrH 60° □ bl	0,6[A] ^{0,03}	1:5 × 10 ⁴ (10 ^{-4,70})	* : Réducteurs
3. Touche sur papier-filtre (B).						
TI· 35	<i>Acide phospho-12-molybdique</i> + <i>acide bromhydrique</i> [P(Mo ₂ O ₇) ₆]H ₇ + BrH Acide phospho-12-molybdique: sol. saturée dans H ₂ O. — Acide bromhydrique à 50 %	6 et 7	II BrH 60° □ bl	0,2[B] ^{0,03}	1:1,5 × 10 ⁵ (10 ^{-5,18})	* : Réducteurs

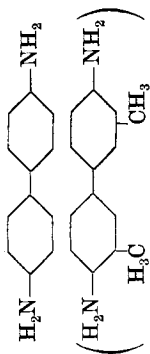
*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Carac- téristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de percep- tibilité)	Limite de dilution	Spécificité
4. Micro- et macro-éprouvettes (C et D).						
TI 20 et 24	<i>Iodure de potassium</i> IK Sol. à 10% dans H ₂ O	1 à 3	III* 20° ✓ □ j	8[D] ⁵	1:6,25 × 10 ⁵ (10 ^{-5,80})	○: Ag ⁺ -Hg ₂ ²⁺ Pb ²⁺ -Hg ²⁺ *: Ag ⁺
TI 35	<i>Acide phospho-12-molybdique + acide bromhydrique</i> [P(Mo ₂ O ₇) ₆]H ₇ + BrH Acide phospho-12-molybdique: sol. saturée dans H ₂ O. — Acide bromhydrique à 50%	6 et 7	II BrH 60° □ bl	10[D] ⁵	1:5 × 10 ⁵ (10 ^{-5,70})	*: Réducteurs
1. Microscope (M).						
TI 43	THALLIUM (III) <i>Dinitro-2,4-naphтол-1</i> (Jaune de Martius) Sol. à 5% dans la pyridine + 3 volumes H ₂ O	8	III 20° ✓ □ or	0,2[M] ^{0,08}	1:1,5 × 10 ⁵ (10 ^{-5,18})	○: Co ²⁺ n. ○: TI ⁺

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

N°	Réactifs	Bibliographie	Carac- téristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de percep- tabilité)	Limite de dilution	Spécificité
2. Godet (A).						
TI... 39	<p><i>Benzidine</i> (ou <i>o-Tolidine</i>)</p>   <p>Sol. saturée dans $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ glacial</p>	9 à 11	II $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}^*$ □ bl	$0,3[\text{A}]^{0,1}$	$1:3,33 \times 10^5$ ($10^{-5,62}$)	n. O: TI. *: $\text{Ag}^+ \cdot \text{Ce}^{4+}$... $\text{Mn}^{2+} \cdot \text{Co}^{2+}$... Oxydants
3. Touche sur papier-filtre (B).						
TI... 39	<p><i>Benzidine</i> (ou <i>o-Tolidine</i>)</p>   <p>Sol. saturée dans $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ glacial</p>	9 à 11	II $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ 20° □ bl	$0,2[\text{B}]^{0,03}$	$1:1,5 \times 10^5$ ($10^{-5,18}$)	n. O: TI. *: $\text{Ag}^+ \cdot \text{Ce}^{4+}$... $\text{Mn}^{2+} \cdot \text{Co}^{2+}$... Oxydants

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

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
TI... 39	<p align="center">Benzidine (ou <i>o</i>-Tolidine)</p>  <p align="center">Sol. saturée dans $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ glacial</p>	9 à 11	<p align="center">II*) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ 20° <input type="checkbox"/> bl</p>	I[D] ⁵	1:5 × 10 ⁶ (10 ^{-6,70})	<p align="center">n. O: TI. *: Ag⁺-Ce⁴⁺— Mn²⁺-Co²⁺— Oxydants</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
M: microscope	V: fortement alcalin
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, 40 (1915).
- ²⁾ *Fr. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3ème éd., 226 (1938).
- ³⁾ *G. Rienücker et W. Schiff*, Zentr. Mineral. Geol. [A] 1934, 56; C. 1934, I, 2320; Abstr. 1934, 2294.
- ⁴⁾ *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse, 41 (1915).
- ⁵⁾ *A. J. Steenhauer*, Mikrochemie, *Pregl-Festschrift*, 315 (1929); C. 1930, I, 1184; Abstr. 1930, 2398.
- ⁶⁾ *N. S. Poluektow*, Redkie Metal, 2, 41 (1933); C. 1934, I, 3240.
- ⁷⁾ *Fr. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3ème éd., 227 (1938).
- ⁸⁾ *A. Martini*, Mikrochemie, 25, 9 (1938).
- ⁹⁾ *Fr. Feigl*, Ch. Z. 44, 689 (1920).
- ¹⁰⁾ *Fr. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3ème éd., 226 (1938).
- ¹¹⁾ *L. M. Kuhlberg*, Zavodskaja Lab. 7, 905 (1938); C. 1940, II, 1477; Abstr. 1939, 1622.

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