

Ebenso kann, wieder in Übereinstimmung mit der Erfahrung, die Viskositätskonstante  $K_\eta$  und die Orientierungskonstante  $K_\omega$  angegeben werden, sobald an einem einzigen Vertreter der polymer-homologen Reihe eine Winkelmessung (Orientierungszahl) neben einer Viskositätsmessung (Viskositätszahl) vorliegt.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

## 141. Etude critique des réactifs des cations.

### 10. Réactifs des cations de l'argent

par Paul Wenger et Roger Duckert.

(Collaboratrice Mlle Y. Rusconi.)

(26 VI 43)

Nous avons étudié précédemment une série de cations du groupe du sulfure d'ammonium<sup>1)</sup>, et nous donnons dans ces pages une étude consacrée, exceptionnellement, à un cation du groupe de l'hydrogène sulfuré.

Nous avons fait un examen de tous les réactifs de l'argent, qui sont fort nombreux, nous inspirant des mêmes principes critiques que précédemment.

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 de la bibliographie des années 1937—1943. Une série de réactifs organiques, de structure compliquée, ont été signalé d'une part par *J. V. Dubsky* et ses collaborateurs<sup>2)</sup>, et d'autre part par *V. Hovorka* et *V. Sykora*<sup>3)</sup>. Il ne s'agit pas, en fait, de réactifs à proprement parler. Ces chimistes ont fait des recherches approfondies sur les réactions et sur le groupement spécifique de l'argent. Ces études présentent un intérêt théorique très notoire, alors même que les réactifs qu'elles contiennent ne sont pas utilisables dans l'analyse chimique pratique.

#### 1. Réactifs des ions de l'argent 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 répartis en quatre groupes d'après leurs défauts caractéristiques.

<sup>1)</sup> 9me étude Helv. **26**, 338 (1943). Voir également Helv. **26**, 416 (1943).

<sup>2)</sup> *J. V. Dubsky* et collaborateurs, *Mikrochemie* **25**, 124 (1938) et **28**, 145 (1940).

<sup>3)</sup> *V. Hovorka* et *V. Sykora*, *Chem. Listy* **35**, 170 (1941); *C.* **1942**, I, 2041.

| N <sup>o</sup> | Réactifs  | Auteurs  | Pas sensibles | Trop généraux | Réagissent avec les ions du même groupe (H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Pb <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Bi <sup>+</sup> , ...) | Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt |
|----------------|---|--|---------------|---------------|---|---|
| Ag' 1*         | Acide chlorhydrique, chlorures alcalins . . . . .   | <i>K. Haushofer</i> . . . . .                      |               |               | +   |   |
| Ag' 3          | Chlorure de césium . . . . .  | <i>J. Vermande</i> . . . . .                       | +             |               | +   |   |
| Ag' 4          | Peroxyde d'hydrogène . . . . .  | <i>E. Salkowski</i> . . . . .                      |               |               | +   |   |
| Ag' 5          | Acide iodique . . . . .   | <i>A. Bolland</i> . . . . .                        | +             |               | +   |   |
| Ag' 6          | Nitrate de manganèse(II) . . . . .  | <i>D. Batareux</i> . . . . .                       | +             |               | +   |   |
| Ag' 7          | Chlorure d'étain(II) . . . . .  | <i>N. A. Tananaeff</i> . . . . .                   |               |               | +   |   |
| Ag' 8          | Acide sulfurique + sulfate d'ammonium . . . . .   | <i>O. Hackl</i> . . . . .                          | +             |               | +   |   |
| Ag' 9          | Acétate d'uranyle (+ acétate de zinc) . . . . .   | <i>E. M. Chamot et H. A. Bedient</i> . . . . .     |               |               |   | +   |
| Ag' 10         | Molybdate de sodium . . . . .   | <i>T. Gaspar y Arnal</i> . . . . .                 |               |               | +   |   |
| Ag' 11         | Hexaméthylène-tétramine + dithionate de sodium . . . . .  | <i>P. Rdy et P. B. Sarkar</i> . . . . .            |               |               | +   |   |
| Ag' 12         | Mercuré . . . . .   | <i>A. Ssergejev</i> . . . . .                      | +             |               |   |   |
| Ag' 13         | Nitruure de sodium . . . . .  | <i>R. Uzel</i> . . . . .                           |               |               |   | +   |
| Ag' 14         | Zinc + acide sulfurique (acide nitrique) . . . . .  | <i>Chamot et Mason</i> . . . . .                   |               |               | +   |   |
| Ag' 15         | Acide phospho-12-molybdique . . . . .   | <i>J. W. Illingworth et J. A. Santos</i> . . . . . |               |               | +   |   |
| Ag' 16         | Thiocyanate de potassium . . . . .  | <i>P. Wenger et G. Gutzeit</i> . . . . .           |               |               | +   |   |
| Ag' 17         | Tartrate d'antimonyle . . . . .   | <i>Streng</i> . . . . .                            |               |               | +   |   |
| Ag' 26         | Acide dihydroxy-1,8-naphtalènesulfonique-3,6 + chlorure d'étain(II) (acide chromatographique) . . . . . | <i>R. D. Hall et E. F. Smith</i> . . . . .         |               |               |   | +   |
| Ag' 27         | Hexaméthylène-tétramine . . . . .   | <i>R. Vivario et M. Wagenaar</i> . . . . .         |               | +             |   |   |
| Ag' 28         | Hydroxy-8-quinoléinesulfate de potassium (quinosol)   | <i>N. Schoorl</i> . . . . .                        |               |               | +   |   |

\*) Ces numéros ont été adoptés dans le premier rapport de la « Commission des Réactifs » (1938).

| N°     | Réactifs   | Auteurs   | Pas sensibles | Trop généraux | Réagissent avec les ions du même groupe (Hg <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Pb <sup>+</sup> , Cu, Bi <sup>+</sup> , ...) | Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt |
|--------|--|---|---------------|---------------|--|---|
| Ag' 29 | Méthylamine . . . . .  | <i>A. Martini</i> . . . . .                         |               |               |  | +   |
| Ag' 30 | Acide formamidesulfmique . . . . .                                     | <i>J. Böseken</i> . . . . .                         |               | +             | +  |   |
| Ag' 31 | Dextrose . . . . .   | <i>C. Kollo</i> . . . . .                           |               |               |  | +   |
| Ag' 34 | Acide bromhydrique, bromures alcalins . . . . .                        | <i>J. S. Stas</i> . . . . .                         |               |               | +  |   |
| Ag' 35 | Chromates alcalins . . . . .   | <i>H. Behrens</i> . . . . .                         |               |               | +  |   |
| Ag' 36 | Sulfate de chrome(III) . . . . .                                       | <i>G. Malatesta et E. Di Nola</i> . . . . .         |               |               | +  |   |
| Ag' 37 | Iodures alcalins . . . . .   | <i>L. Guchmann</i> . . . . .                        |               |               | +  |   |
| Ag' 38 | Phosphate disodique . . . . .  | <i>F. Emich</i> . . . . .                           |               |               | +  |   |
| Ag' 39 | Arséniatè disodique, acide arsénique . . . . .                         | <i>Haushofer</i> . . . . .                          |               |               | +  |   |
| Ag' 40 | Chlorure (bromure) d'or(III) + chlorure de rubidium (césium) . . . . . | <i>F. Emich</i> . . . . .                           |               |               |  | +   |
| Ag' 41 | Acide phospho-12-molybdique + acide nitrique . . . . .                 | <i>T. Gaspar y Arnal</i> . . . . .                  |               | +             |  |   |
| Ag' 42 | Sulfate de fer(II) . . . . .   | <i>Fresenius</i> . . . . .                          |               |               | +  |   |
| Ag' 43 | Tétrathiosulfatocobaltate hexasodique . . . . .                        | <i>S. A. Celsi</i> . . . . .                        |               |               | +  |   |
| Ag' 44 | Permanganate de potassium + pyridine . . . . .                         | <i>N. S. Potuektow et W. A. Nasarenko</i> . . . . . |               |               |  | +   |
| Ag' 45 | Sulfate disodique + sulfate de zinc . . . . .                          | <i>I. M. Korenman</i> . . . . .                     |               | +             |  |   |
| Ag' 51 | Diphénylcarbazine . . . . .  | <i>P. Cazeneuve</i> . . . . .                       |               |               |  | +   |
| Ag' 52 | Formaldéhyde . . . . .   | <i>G. Armani et J. Barbou</i> . . . . .             |               |               | +  |   |
| Ag' 53 | Diphénylthiocarbazonè (dithizonè) . . . . .                            | <i>H. Fischer</i> . . . . .                         |               |               | +  |   |
| Ag' 54 | Isatine . . . . .  | <i>J. B. Menke</i> . . . . .                        |               |               | +  |   |
| Ag' 55 | Diphénylthiocarbazine . . . . .  | <i>W. Parri</i> . . . . .                           |               | +             |  |   |

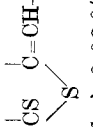
| N <sup>o</sup> | Réactifs  | Auteurs  | Pas sensibles | Trop généraux | Réagissent avec les ions du même groupe (Hg <sup>++</sup> , Pb <sup>++</sup> , Cu, Bi <sup>++</sup> , ...) | Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt |
|----------------|---|--|---------------|---------------|--|---|
| Ag' 56         | Isonitrosorhodanine . . . . .   | <i>F. Feigl</i> . . . . .                      |               |               | +  |   |
| Ag' 58         | Dithiocarbamate d'ammonium . . . . .  | <i>W. Parri</i> . . . . .                      |               | +             | +  |   |
| Ag' 59         | Rhodanine (thione-2-oxy-5-tétrahydrothiazole) + aldéhydes ou cétones . . . . .            | <i>J. V. Tamchyna</i> . . . . .                | +             |               | +  |   |
| Ag' 60         | Rhodanine (thione-2-oxy-5-tétrahydrothiazole) . . . . .                                   | <i>J. V. Tamchyna</i> . . . . .                | +             |               | +  |   |
| Ag' 61         | Nitroso-1-hydroxy-2-naphtalènesulfonate-3, 6 de sodium (sel nitroso-R) . . . . .          | <i>A. Bernardi et M. A. Schwarz</i> . . . . .  | +             |               | +  |   |
| Ag' 62         | Trinitro-2, 4, 6-phénol (acide pierique) . . . . .  | <i>I. M. Korenman</i> . . . . .                | +             | +             | +  |   |
| Ag' 63         | Ethylxanthate de potassium . . . . .  | <i>Chamot et Mason</i> . . . . .               |               | +             | +  |   |
| Ag' 65         | Résorufine . . . . .  | <i>H. Eichler</i> . . . . .                    | +             |               | +  |   |
| Ag' 66         | p-Aminonaphtalide de l'acide thioglycolique (thionalide) . . . . .                        | <i>R. Berg</i> . . . . .                       |               | +             | +  |   |
| Ag' 67         | Nickel-diméthylglyoxime . . . . .   | <i>A. R. Ubbelohde</i> . . . . .               | +             |               | +  |   |
| Ag' 68         | Thiocarbène . . . . .   | <i>A. Steigmann</i> . . . . .                  |               |               | +  |   |
| Ag' 69         | Fluorescéine . . . . .  | <i>H. M. Tenney et H. J. Long</i> . . . . .    | +             |               | +  |   |
| Ag' 70         | Dérivés azoïques de l'hydroxy-8-quinoléine . . . . .                                      | <i>G. Gulzetti et R. Monnier</i> . . . . .     |               |               | +  |   |
| Ag' 82         | Chlorure de mercure(II) + phénylhydrazine . . . . .                                       | <i>F. Feigl</i> . . . . .                      |               |               |  | +   |
| Ag' 83         | Chlorure de mercure(II) + hypophosphite de sodium . . . . .                               | <i>F. L. Hahn</i> . . . . .                    |               |               |  | +   |
| Ag' 84         | Nitrate de mercure(II) + chlorure d'étain(II) . . . . .                                   | <i>F. L. Hahn</i> . . . . .                    |               |               | +  | +   |
| Ag' 87         | Sulfure de zinc . . . . .   | <i>F. Emich et J. Donau</i> . . . . .          |               |               | +  | +   |
| Ag' 88         | Benzidine . . . . .   | <i>N. A. Tananaeff</i> . . . . .               |               |               | +  | +   |
| Ag' 89         | Dihydroxy-1, 2-antiraquinonesulfonate-3 de sodium (alzarinesulfonate de sodium) . . . . . | <i>F. G. Germuth et Cl. Mitchell</i> . . . . . | +             | +             | +  |   |

| N <sup>o</sup> | Réactifs  | Auteurs   | Pas-sensibles | Trop-généraux | Réagissent avec les ions du même groupe (Hg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , ...) | Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt |
|----------------|---|---|---------------|---------------|---|---|
| Ag' 93         | Hydrates de carbone . . . . .   | <i>G. Whitby</i> . . . . .                              |               |               |   | +   |
| Ag' 94         | Glycérol . . . . .  | <i>G. Whitby</i> . . . . .                              |               |               |   | +   |
| Ag' 95         | Amidon + iode . . . . .   | <i>I. M. Korenman</i> . . . . .                         |               |               | +   |   |
| Ag' 96         | Iodométhylate de p-diméthylamino-styryl-β-naphtho-thiazole + thiocyanate de potassium . . . . . | <i>P. et E. Krumholz</i> . . . . .                      |               | +             |   | +   |
| Ag' 97         | Thio-2-oxy-5-carbéthoxy-4-dihydro-1,3-pyrimidine . . . . .                                      | <i>S. E. Sheppard et H. R. Brigham</i> . . . . .        |               |               |   | +   |
| Ag' 98         | Diphénylsemicarbazide . . . . .   | <i>C. F. Müller</i> . . . . .                           |               | +             |   | +   |
| Ag' 105        | Sulfate de manganèse(II) + persulfate de potassium . . . . .                                    | <i>G. Denigès</i> . . . . .                             |               |               | +   |   |
| Ag' 109        | Bromure de sodium . . . . .   | <i>H. Fritz</i> . . . . .                               |               |               |   | +   |
| Ag' 110        | Benzidine + sulfure de sodium . . . . .   | <i>E. Arnold</i> . . . . .                              |               |               | +   | +   |
| Ag' 111        | Sulfure de sodium + acide chromique . . . . .   | <i>E. Arnold</i> . . . . .                              |               |               | +   | +   |
| Ag' 112        | Sulfure de sodium, ou d'ammonium . . . . .  | <i>H. J. Brenneis</i> . . . . .                         |               |               | +   | +   |
| Ag' 113*)      | Acide anthranilique . . . . .   | <i>O. G. Scheinziess</i> . . . . .                      |               |               |   | +   |
| Ag' 114        | Thiocyanate de cuivre(I) . . . . .  | <i>V. J. Occleshaw</i> . . . . .                        |               |               | +   |   |
| Ag' 115        | Quinoléine + thiocyanate d'ammonium . . . . .   | <i>M. W. Gajtschenko et O. G. Scheinziess</i> . . . . . | +             |               |   |   |
| Ag' 116        | β-Isatoxime . . . . .   | <i>V. Hovorka et V. Sycora</i> . . . . .                | +             |               | +   |   |
| Ag' 117        | Phénylthiourée . . . . .  | <i>Y. Shapiro et M. I. Rud</i> . . . . .                | +             |               | +   |   |

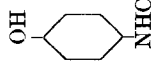
\*) Les réactifs qui suivent sont postérieurs au rapport de la « Commission des Réactifs ».

| N <sup>o</sup> | Réactifs   | Auteurs   | Pas sensibles | Trop géné-<br>raux | Réagissent<br>avec les ions<br>du même<br>groupe<br>(Hg., Pb., Cr.,<br>Bi., ...) | Réactifs<br>utili-<br>sables,<br>mais de<br>moins de<br>intérêt |
|----------------|--|---|---------------|--------------------|--|---|
| Ag' 118        | Jaune brillant . . . . .   | <i>J. W. Smith et H. E. Rogers</i> . . . . .                | +             |                    | +  |   |
| Ag' 119        | p,p'-Bis-[diméthylamino-styryl]-4,6-thiopyrimidine . . . . .       | <i>F. Feigl et P. Krumholz</i> . . . . .                    |               |                    | +  | +   |
| Ag' 120        | Triéthanolamine . . . . .  | <i>E. Jaffe</i> . . . . .                                   | +             | +                  |  |   |
| Ag' 121        | Diphénylamino-imino-5-thio-2-hydantoïne . . . . .                  | <i>J. V. Dubsky</i> . . . . .                               |               |                    | +  |   |
| Ag' 122        | [p-Diméthylaminophénylimino]-5-rhodanine . . . . .                 | <i>J. V. Dubsky, V. Sindelar et<br/>V. Cernak</i> . . . . . | +             |                    |  | +   |
| Ag' 123        | [p-Diméthylaminobenzal]-5-thio-2-hydantoïne . . . . .              | <i>J. V. Dubsky, V. Sindelar et<br/>V. Cernak</i> . . . . . |               |                    | +  |   |
| Ag' 124        | Benzopurpurine 4 B . . . . .                                       | <i>E. A. Kocsis</i> . . . . .                               | +             |                    | +  |   |
| Ag' 125        | Isonitroso-4-méthyl-3-pyrazolone-5 . . . . .                       | <i>V. Horvoka et V. Sykora</i> . . . . .                    |               |                    | +  |   |
| Ag' 126        | Isonitroso-4-N <sub>1</sub> -phénylméthyl-3-pyrazolone-5 . . . . . | <i>V. Horvoka et V. Sykora</i> . . . . .                    |               |                    | +  |   |
| Ag' 127        | Diiodure de bleu de méthylène . . . . .                            | <i>L. M. Kuhlberg</i> . . . . .                             |               |                    | +  |   |
| Ag' 128        | Tétraméthyl-p-phénylènediamine . . . . .                           | <i>L. M. Kuhlberg</i> . . . . .                             |               |                    | +  |   |
| Ag' 129        | o-Tolidine . . . . .   | <i>L. M. Kuhlberg et S. B. Serebriany</i> . . . . .         |               |                    | +  |   |
| Ag' 130        | [p-Diméthylaminophénylimino]-5-thio-2-hydantoïne . . . . .         | <i>J. V. Dubsky</i> . . . . .                               |               |                    | +  |   |
| Ag' 131        | Isonitroso-4-phényl-3-pyrazolone-5 . . . . .                       | <i>V. Horvoka et V. Sykora</i> . . . . .                    |               | +                  |  |   |
| Ag' 132        | o-Tolyl-3-thiol-5-thiodiazole-1,3-thione-4 . . . . .               | <i>M. Kuras</i> . . . . .                                   |               | +                  |  |   |
| Ag' 133        | Isonitroso-4-N-(β-phénéthyl)-méthyl-3-pyrazolone-5 . . . . .       | <i>V. Horvoka et V. Sykora</i> . . . . .                    |               | +                  |  |   |
| Ag' 134        | Thiol-2-diphényl-4,5-imidazole . . . . .                           | <i>M. Kuras</i> . . . . .                                   |               |                    | +  |   |
| Ag' 135        | o-Aminophénol, p-aminophénol . . . . .                             | <i>E. A. Kocsis et collaborateurs</i> . . . . .             |               |                    | +  | +   |
| Ag' 136        | Thiocyanate d'aniline . . . . .                                    | <i>F. P. Dwyer et R. K. Murphy</i> . . . . .                |               | +                  |  |   |

2. Réactifs des ions de l'argent dont nous recommandons l'emploi.

| N°                        | Réactifs   | Bibliographie | Carac-<br>téristiques<br>de<br>la réaction | Sensibilité<br>(Limite de<br>percep-<br>tibilité) | Limite<br>de<br>dilution                        | Spécificité   |
|---------------------------|--|---------------|--|---|---|---|
| <b>1. Microscope (M).</b> |  |               |  |   |   |   |
| Ag* 2                     | <i>Chlorure de rubidium</i> ClRb<br>Solide   | 1 et 2        | III*<br>20°<br>↓ w                         | 0,1[M] <sup>0,01</sup>                            | 1:10 <sup>5</sup><br>(10 <sup>-5</sup> )        | ○ : + + + cat.<br>* : Pb, Bi, Sn,<br>Rh, Pd, Pt, Te, Tl, Be<br>n. * : Hg, Cu, Cd,<br>As, Sb, Au, Ir, Se,<br>Mo, V, Al, Fe, Cr, Ce,<br>Y, Zr, Th, Mn, Zn,<br>Co, Ni, Alc. t., Alc. |
| <b>2. Godet (A).</b>      |  |               |  |   |   |   |
| Ag* 104                   | <i>Trisulfatocérate(IV) diammonique</i> +<br><i>acide chlorhydrique</i><br>[Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ](NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + ClH<br>Sol. de sulfate de cérium(IV) à<br>10 % dans ClH 10-N              | 3             | I ClH<br>20°<br>--□j/or                    | 0,03[A] <sup>0,03</sup>                           | 1:10 <sup>6</sup><br>(10 <sup>-6</sup> )        | * : Se, Mn<br>n. * : Hg, Cu, Pb,<br>Bi, Cd, As, Sb, Sn,<br>Au, Pt, Te, Mo, W,<br>Al, Fe, Cr, U, Ce,<br>La, Th, Tl, Zn, Co,<br>Ni, Alc. t., Alc.                                   |
| Ag* 57                    | <i>p-Diméthylaminobenzylidène-<br/>rhodanine</i><br>NH—CO<br>CS C=CH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br> | 4 à 13        | III<br>20°<br>(↓)□r/v                      | 0,1[A] <sup>0,03</sup>                            | 1:3 × 10 <sup>5</sup><br>(10 <sup>-5,48</sup> ) | n. ○ : Cd, As, Sb,<br>Sn, Se, Mo, W, V,<br>Al, Fe, Cr, U, Ce,<br>La, Zr, Th, Ti, Be,<br>Mn, Zn, Co, Ni, Alc.<br>○ et * : Hg, Pb,<br>Cu, Bi, Au, Rh, Pd,<br>Os, Pt, Te             |

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

| N°      | Réactifs  | Bibliographie | Carac-téristiques de la réaction          | Sensibilité (Limite de perceptibilité) | Limite de dilution  | Spécificité   |
|---------|---|---------------|---|--|---|---|
| Ag. 103 | <p><i>Sulfate de manganèse(II) + permanganate de potassium + acide chlorhydrique</i></p> <p><math>SO_4Mn + MnO_4K + ClH</math></p> <p><math>SO_4Mn</math>: Sol. à 0,1 % dans <math>H_2O</math></p> <p><math>MnO_4K</math> 0,1-N</p> <p>ClH 10-N</p>   | 3             | <p>II ClH*)</p> <p>20°</p> <p>—□br</p>    | 0,6[A] <sup>0,03</sup>                 | <p><math>1:5 \times 10^4</math></p> <p>(10<sup>-4,70</sup>)</p> | <p>○: Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, As<sup>+++</sup>, Sb<sup>+++</sup>, Sn<sup>++</sup>, Te, W, V<sup>+</sup>, Fe<sup>+</sup></p> <p>n.○: Hg<sup>+</sup>, Pb, Cu<sup>+</sup>, Bi, Cd, As<sup>+++</sup>, Sb<sup>+++</sup>, Sn<sup>+++</sup>, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Mo, W, Al, Fe<sup>+++</sup>, U, Ce, La, Th, Zr, Be, Ti, Zn, Mn, Co, Ni, Alc. t., Alc.</p> <p>*: Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, As<sup>+++</sup>, Sb<sup>+++</sup>, Sn<sup>++</sup>, Te, W, V<sup>+</sup>, Fe<sup>+</sup></p> |
| Ag. 64  | <p><i>Sulfate de monométhyl-p-aminophénol (métol)</i></p> <p align="center">  </p> <p>Sol. à 2 % dans <math>H_2O</math> à 10 % d'acide citrique et 0,04 % de nitrate d'argent; papier-filtre imprégné de bromure de potassium 0,02-N</p> | 14 et 15      | <p>III</p> <p>20°</p> <p>↓ n ou ↓ n/w</p> | 0,03[B] <sup>0,03</sup>                | <p><math>1:10^6</math></p> <p>(10<sup>-6</sup>)</p>             | <p>○: Hg<sub>2</sub><sup>+</sup>, Sn<sup>+</sup>, Au, Pd, Se, Te</p> <p>n.○ et n.*: Hg<sup>+</sup>, Pb, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Pt, Mo, W, V<sup>+</sup>, Al, Fe, Cr, U, Ce, Zn, Mn, Co, Ni, Alc. t., Alc.</p>  |

3. Touche sur papier-filtre (B).

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



| N°                                    | Réactifs  | Bibliographie | Carac-<br>téristiques<br>de<br>la réaction | Sensibilité<br>(Limite de<br>percep-<br>tibilité) | Limite<br>de<br>dilution                        | Spécificité   |
|---------------------------------------|---|---------------|--|---|---|---|
| Ag 104                                | <i>Trisulfatocérite(IV) diammonique</i> +<br><i>acide chlorhydrique</i><br>[Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ](NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + ClH<br>Sol. de sulfate de cérium(IV) à<br>10 % dans ClH 10-N | 3             | I ClH*)<br>20°<br>— □ j/or                 | 0,6[B] <sup>0,03</sup>                            | 1:5 × 10 <sup>4</sup><br>(10 <sup>-4,70</sup> ) | *: Se, Mn<br>n. *: Hg, Cu, Pb,<br>Bi, Cd, As, Sb, Sn,<br>Au, Pt, Te, Mo, W,<br>Al, Fe, Cr, U, Ce,<br>La, Th, Ti, Zn, Co,<br>Ni, Alc. t., Alc.                       |
| Ag 57                                 | <i>p-Diméthylaminobenzylidène-rho-<br/>damine</i><br>NH—CO<br>CS C=CH—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>Sol. à 0,03 % dans C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                   | 4 à 13        | III<br>20°<br>□ r/v                        | 0,06[B] <sup>0,03</sup>                           | 1:5 × 10 <sup>5</sup><br>(10 <sup>-5,70</sup> ) | n. ○: Cd, As, Sb,<br>Sn, Se, Mo, W, V,<br>Al, Fe, Cr, U, Ce,<br>La, Zr, Th, Ti, Be,<br>Mn, Zn, Co, Ni, Alc.<br>○ et *: Hg, Pb,<br>Cu, Bi, Au, Rh, Pd,<br>Os, Pt, Te |
| 4. Micro- et macro-épreuves (C et D). |   |               |  |   |   |   |
| Ag 104                                | <i>Trisulfatocérite(IV) diammonique</i> +<br><i>acide chlorhydrique</i><br>[Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ](NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + ClH<br>Sol. de sulfate de cérium(IV) à<br>10 % dans ClH 10-N | 3             | I ClH<br>20°<br>— □ j/or                   | 1[C] <sup>1</sup>                                 | 1:10 <sup>6</sup><br>(10 <sup>-6</sup> )        | *: Se, Mn<br>n. *: Hg, Cu, Pb,<br>Bi, Cd, As, Sb, Sn,<br>Au, Pt, Te, Mo, W,<br>Al, Fe, Cr, U, Ce,<br>La, Th, Ti, Zn, Co,<br>Ni, Alc. t., Alc.                       |

\*) 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  |
|--------|---|---------------|---------------------------------|--|------------------------------------|--|
| Ag 57  | <p><i>p</i>-Diméthylaminobenzylidène-rhodanine</p> $\begin{array}{c} \text{NH-CO} \\   \\ \text{OS} \quad \text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array}$ <p>Sol. à 0,03 % dans C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</p> | 4 à 13        | III*)<br>20°<br>(↓) □ r/v       | 1[D] <sup>5</sup>                      | 1:5 × 10 <sup>6</sup><br>(10-6,70) | n.○: Cd, As, Sb, Sn, Se, Mo, W, V, Al, Fe, Cr, U, Ce, La, Zr, Th, Ti, Be, Mn, Zn, Co, Ni, Alc. t., Alc.<br>○ et *: Hg, Pb, Cu, Bi, Au, Rh, Pd, Os, Pt, Te  |
| Ag 103 | <p>Sulfate de manganèse(II) + permanganate de potassium + acide chlorhydrique</p> <p>SO<sub>4</sub>Mn + MnO<sub>4</sub>K + ClH</p> <p>SO<sub>4</sub>Mn: Sol. à 0,1 % dans H<sub>2</sub>O</p> <p>MnO<sub>4</sub>K: 0,1-N</p> <p>ClH: 10-N</p>  | 3             | II ClH<br>20°<br>—□ br          | 5[D] <sup>5</sup>                      | 1:10 <sup>6</sup><br>(10-6)        | ○: Hg <sub>2</sub> , Cu, As <sup>...</sup> , Sb <sup>...</sup> , Sn <sup>...</sup> , Te, W, V <sup>...</sup> , Fe <sup>...</sup><br>n.○: Hg <sup>...</sup> , Pb, Cu <sup>...</sup> , Bi, Cd, As <sup>...</sup> , Sb <sup>...</sup> , Sn <sup>...</sup> , Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Mo, W, Al, Fe <sup>...</sup> , U, Ce, La, Th, Zr, Be, Ti, Zn, Mn, Co, Ni, Alc. t., Alc.<br>*: Hg <sub>2</sub> , Cu, As <sup>...</sup> , Sb <sup>...</sup> , Sn <sup>...</sup> , Te, W, V <sup>...</sup> , Fe <sup>...</sup> |

\*) 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 la réaction doit être faite |

|              |               |
|--------------|---------------|
| ↓: 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]<sup>0,03</sup> (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 (cm<sup>3</sup>)

1:100000 = limite de dilution.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1) *J. Vermande*, Pharm. Weekblad **55**, 1131 (1918); C. **1918**, II, 662: Abstr. **1918**, 2294.
- 2) *A. A. Benedetti-Pichler* et *W. Spikes*, Introduction to the microtechnique of inorganic qualitative Analysis, 213 (1935).
- 3) *F. Feigl* et *E. Fränkel*, B. **65**, 539 (1932).
- 4) *F. Feigl*, Z. anal. Ch. **74**, 380 (1928).
- 5) *F. Feigl*, *P. Krumholz* et *E. Rajmann*, Mikrochemie **9**, 165 (1931).
- 6) *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 157 (1938).
- 7) *K. Heller* et *P. Krumholz*, Mikrochemie **7**, 213 (1929).
- 8) *H. Holzer*, Mikrochemie **8**, 271 (1930).
- 9) *I. M. Kolthoff*, Am. Soc. **52**, 2222 (1930).
- 10) *G. Ettisch* et *J. Tamchyna*, Mikrochemie **10**, 92 (1931).
- 11) *J. Kissler* et *K. Lettmayr*, Mikrochemie **12**, 235 (1932/33).
- 12) *Strafford*, The Detection and Determination of organic Substances by colorimetric Methods, 12 et 19, Londres (1933).
- 13) *R. Jirkowsky*, Mikrochemie **17**, 135 (1935).
- 14) *A. I. Velculescu*, Z. anal. Ch. **90**, 111 (1932).
- 15) *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 160 (1938).

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