

168. Identification des cations de l'arsenic et de quelques éléments voisins : Antimoine, étain et cérium

(1ère partie ¹⁾)

par P. Wenger, R. Duckert et J. Renard.

(12 IX 45)

Nous nous sommes proposés de faire une étude des réactifs de l'arsenic sous ses deux stades d'oxydation, et cela du point de vue analytique, en envisageant d'une façon détaillée le problème de l'identification de ses cations.

Il était intéressant d'étudier les réactions de coloration de l'arsenic (As^{+3} , As^{+5}) avec une série organique déterminée; un travail de ce genre peut présenter, en effet, à lui seul un intérêt documentaire, d'autant plus que les études dans ce domaine sont rares.

D'autre part, les trois stades de valence de l'élément, As^{-3} , As^{+3} , As^{+5} , permettent l'examen de systèmes oxydo-réducteurs qui présentent un intérêt du point de vue de la connaissance de l'arsenic comme de celle des corps (organiques en particulier) participant au système rédox. Il y avait peut-être, dans ce dernier cas, la possibilité de découvrir un indicateur rédox applicable à l'un des équilibres existant entre les 3 formes ioniques de l'arsenic citées plus haut. Il était également permis d'espérer trouver un réactif spécifique de chacun des stades d'oxydation.

Voici ce que nous apporte la bibliographie.

S'il est possible de déceler aisément, et sans confusion avec les deux stades supérieurs, l'anion As''' , il est malaisé de distinguer l'un de l'autre les ions oxygénés (As^{+3} et As^{+5}).

La recherche qualitative de l'ion As''' se fait facilement par dégagement de l'hydrogène arsénié que l'on fait réagir ensuite sur des cations tels que Ag^+ , Hg^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} et Au^{+++} . Les arséniures qui prennent naissance se reconnaissent à leur coloration²⁻⁷).

Pour l'arsenic trivalent et pentavalent positif, les réactifs spécifiques sont moins nombreux.

Il est toujours possible de faire une recherche qualitative des deux cations de l'arsenic ou des deux anions qui leur correspondent par des méthodes de réduction d'une part (méthode de *Marsh*) ou par oxydation d'autre part (précipitation d'un arséniate typique); mais ces deux procédés ne permettent guère une distinction précise de l'arsenic sous ses deux valences. Notons cependant qu'une réduction en milieu alcalin par l'aluminium en vue d'obtenir l'hydrogène arsénié n'atteint que l'arsenic trivalent, tandis que les réductions, en milieu acide, mettent en jeu l'arsenic sous ses 2 valences positives.

¹) Thèse de doctorat présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève par J. Renard. Thèse No. 1078, 1945.

²) G. Gutzeit, Pharm. Ztg. **24**, 263 (1879).

³) Ch. R. Sanger et O. F. Black, J. Soc. Chem. Ind. **26**, 1115 (1907); C. **1908**, I, 169.

⁴) F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3e éd., Leipzig 1938, p. 189.

⁵) L. W. Winkler, Z. angew. Ch. **30**, 113 (1917).

⁶) C. J. van Nieuwenburg et G. Dulfer. A short Manual of systematic qualitative analysis by means of modern drop reactions. 2e éd. D. B. Centens Uitgavers Maatschappij msterdam 1935.

⁷) Dauvé, Ann. Chim. anal. appl. [3] **10**, 320 (1928).

Dans la plupart des cas, les réactions des deux cations sont identiques. Dans d'autres cas, les caractéristiques des réactions de chaque ion ne diffèrent pas suffisamment pour qu'on puisse établir une méthode d'identification sûre et sensible. C'est ce qui se produit pour un certain nombre de réactions microcristalloscopiques, intéressantes d'autre part. En fait, il ne reste comme réactif spécifique d'un des cations que 6 réactifs qui seront cités en détail plus loin.

En résumé, il y a très peu de réactifs qui puissent être utilisés pour la différenciation des cations As^{+++} et As^{++++} . Il était donc intéressant de chercher un réactif du cation pentavalent aussi bien que du cation trivalent.

Nous avons étudié les réactions d'un certain nombre de polyphénols et d'acides phénols de la série benzénique. Comme nous nous sommes aperçus rapidement que les réactions de coloration obtenues étaient liées à des phénomènes d'oxydo-réduction, nous avons jugé intéressant de développer notre étude dans de nouvelles directions pour approfondir le sujet. C'est ainsi que nous avons examiné les réactions des deux cations de l'antimoine avec les différents réactifs utilisés pour l'arsenic, ce qui nous a permis de nous rendre compte que les colorations étaient dues à des oxydo-réductions et non à une action spécifique des cations As^{+++} ou As^{++++} ou des anions correspondants, l'antimoine, dans un grand nombre de cas, réagissant de la même façon que l'arsenic. Il a été aussi possible de tirer des conclusions concernant le potentiel oxydant de l'arsenic(V) et de l'antimoine(V).

En poursuivant les comparaisons avec l'étain (Sn^{+2} , Sn^{+4}), de même qu'avec le cérium (Ce^{+2} , Ce^{+4}), nous étions en mesure de compléter l'étude critique des réactions de l'arsenic.

Examens critiques des réactifs qualitatifs de l'arsenic

Nous nous sommes basés sur la liste des réactifs de la „Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux” de l'Union Internationale de Chimie¹⁾; nous l'avons complétée par nos recherches bibliographiques qui ont porté principalement sur les années 1937—1944.

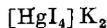
Nous avons estimé que le premier choix fait par les membres de la Commission Internationale des Réactifs nous dispensait d'une étude de tous les réactifs proposés jusqu'à 1936 (la liste de la Commission Internationale n'est pas une énumération complète).

Nous avons, d'autre part, tenu compte également de l'étude détaillée des réactifs qualitatifs de l'arsenic que le Prof. *C. J. van Nieuwenburg* a faite pour le Deuxième Rapport de la Commission Internationale des Réactifs²⁾.

Nous donnons ici le résultat de cet examen critique rapide dont le but essentiel est de faire ressortir les possibilités de discrimination des deux valences positives de l'arsenic.

1° Nous avons éliminé totalement de nos recherches, après un premier essai, les réactifs suivants:

Tétraiodomercurate (II) dipotassique (mercuriodure de potassium), Réactif de *Nessler*
N° 14³⁾ (*G. Denigès*⁴⁾



Ce réactif se rapporte à l'anion As^{+++} . Il pourrait être utilisé, après réduction de l'arsenic par l'hydrogène, comme cela se fait d'autre part (voir plus loin).

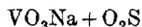
¹⁾ Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale; Premier Rapport de la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie. *Akademische Verlagsgesellschaft*, Leipzig 1938, p. 53 à 57.

²⁾ Réactifs pour l'analyse qualitative minérale; Deuxième Rapport de la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chimie. *B. Wepf*, Bâle 1945, p. 28 à 31.

³⁾ Ces numéros correspondent à ceux du Premier Rapport de la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux.

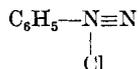
⁴⁾ Pour la bibliographie, se reporter à la thèse de *J. Renard*.

Métavanadate de sodium + anhydride sulfureux (N° 27), (L. Rossi)



La coloration jaune vert (le réactif est lui-même bleu) est assez peu nette et l'équilibre est aisée. L'arsenic(V) seul réagit, mais on ne peut pas se baser sur ce procédé.

Chlorure de diazobenzène (N° 31) (A. Gutmann)



Nous avons éliminé ce réactif pour des raisons d'ordre pratique uniquement: le réactif ne se trouve pas dans le commerce, la préparation n'en est pas rapide et ce qui est aussi important, la recherche analytique doit se faire à -5° , pour raisons de stabilité.

Oxalate de sodium (N° 38) (R. Biewend)

Hydroxyde de sodium + formiate de sodium (N° 39) (A. C. Vournasos)



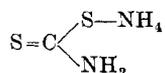
Ces deux réactifs sont destinés à la sublimation de l'anhydride arsénique contenu dans des substances manufacturées solides et peu attaquables (verre). Il s'agit donc là d'une technique d'attaque.

2° Une série de réactifs se comportent pratiquement de la même façon avec les deux cations de l'arsenic (ou les deux anions oxygénés), si bien qu'on ne peut distinguer l'un des stades d'oxydation de l'autre.

Ce sont:

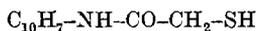
Dithiocarbamate d'ammonium (N° 4) (W. Parri)

Précipité blanc en milieu acide.



β -Aminonaphtalide de l'acide thioglycolique (thionalide) (N° 5) (R. Berg et W. Roebliug)

Précipité blanc en milieu acide.



Chlorure d'étain(II) (N° 8) (A. Bettendorff)

Précipité brun noir en milieu acide.



Dihydrogéo-hypophosphite de sodium (N° 10) (J. Bougault)

Précipité brun en milieu acide.



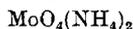
Dithionite de sodium (N° 12) (D. R. Staddon)

Précipité brun en milieu acide.



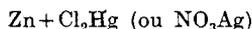
Molybdate d'ammonium (N° 13) (M. C. Sneed)

Précipité jaune en milieu acide (NO_3H).



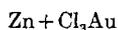
Zinc + chlorure de mercure (II) ou nitrate d'argent (N° 23) (G. Gutzeit sen.)

Coloration brune (ou jaune, évoluant vers le noir, dans le cas de Hg⁺). Excellente réaction générale de l'arsenic.



Zinc + chlorure d'or (III) (N° 24) (L. W. Winkler)

Coloration rouge à bleu. Très bonne réaction générale de l'arsenic.



Iodure de potassium + acide sulfurique (N° 11) (G. Bressanin)

Précipité jaune en milieu acide concentré (SO₄H₂). L'arsenic(V) réagit moins bien que l'arsenic(III).



3° Il est évident que, pour les réactions exécutées sous le microscope, les deux cations As⁺⁺⁺ et As⁺⁺⁺⁺ ou les deux anions AsO₃^{'''}, AsO₄^{'''}, réagissent différemment en ce sens que les formes cristallines ne sont pas les mêmes. Il y a donc possibilité de discrimination qui cependant est assez limitée dans le cas où l'un des ions est en quantité très supérieure à l'autre. Dans ce cas la technique est tout à fait strictement définie; on ne peut en aucune façon se passer de la loupe ou du microscope.

Relevons quelques réactifs dignes d'intérêt:

Hydroxy-8-quinoléinesulfate de potassium (quinosol). (N° 3)¹⁾



L'arsenic(III) et l'arsenic(V) réagissent de façon aussi nette l'un que l'autre. On obtient, en milieu neutre, des cristaux en aiguilles très fines, incolores et groupées en buissons. Il n'est pas possible de distinguer les deux cations l'un de l'autre.

Chlorure de césium (N° 9)²⁾³⁾



L'arsenic trivalent fournit une cristallisation très fine, dans laquelle on reconnaît de petits hexagones incolores (milieu neutre). L'arsenic pentavalent ne donne que des cristaux très petits et peu abondants, qu'on ne peut que difficilement distinguer du réactif cristallisé par évaporation.

Hexaméthylènetétramine (urotropine) + iodure de sodium. (N° 19)⁴⁾



Dans le cas de l'arsenic pentavalent, on obtient des cristaux assez gros et bien développés, prismatiques, incolores. L'arsenic trivalent ne permet pas d'obtenir facilement des cristaux. Il faut évaporer partiellement le liquide, ce qui provoque une cristallisation des réactifs et de la combinaison de l'arsenic simultanément; la recherche de l'arsenic (III) n'est donc pas possible.

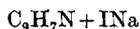
¹⁾ N. Schoorl, Pharm. Weekb. **56**, 325 (1919); C. **1919**, II, 891; Abstr. **1919**, 3115.

²⁾ H. L. Wheeler, Am. J. Sci. [3] **46**, 88 (1893); C. **1893**, II, 560.

³⁾ E. H. Ducloux, Mikroch. **2**, 108 (1924).

⁴⁾ A. Martini et B. Berisso, Mikroch. **19**, 181 (1936).

Quinoléine + iodure de sodium (N° 20)¹⁾.



Cette réaction permet d'obtenir une cristallisation rapide et abondante avec l'arsenic à ses deux états d'oxydation. Il se forme une quantité d'aiguilles très fines, groupées en buisson. Il n'y a aucune possibilité de distinction entre l'arsenic tri- et pentavalent.

Acide nitrique (N° 1)²⁾.



L'arsenic trivalent fournit des cristaux octaédriques incolores, assez petits, alors que l'arsenic pentavalent donne des cristaux cubiques assez rares. Les deux réactions ne sont pas à recommander.

Iodure de potassium + acide sulfurique (N° 11)³⁾⁴⁾.

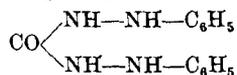


Cette réaction peut se faire aussi en éprouvette (voir plus haut); sous le microscope, l'arsenic(III) donne des hexagones jaunes bien formés. Avec l'arsenic pentavalent les hexagones se forment aussi, mais ils sont plus petits.

4° Il reste quelques réactifs permettant de discriminer chacun des deux stades oxydés de l'arsenic.

Nous pouvons donc citer:

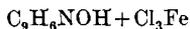
As^{+3} *sym-Diphénylcarbazide* (N° 18)⁵⁾.



L'arsenic trivalent précipite seul en blanc jaunâtre, le milieu étant peu acide. L'arsenic pentavalent ne réagit pas du tout.

Ce réactif ne présente que peu d'intérêt, étant trop général; la plupart des ions du groupe de l'acide sulfhydrique précipitent.

As^{+3} *Hydroxy-8-quinoléine* (oxine) + *chlorure de fer(III)* (N° 33)⁶⁾.



La réaction effectuée sur un papier filtre (à chaud) en milieu nettement chlorhydrique, conduit à une coloration bleu vert assez fugace, due à l'arsenic trivalent seul. La recherche est délicate et la sensibilité peu élevée.

¹⁾ A. Martini et B. Berisso, Mikroch. **19**, 181 (1936).

²⁾ Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, L. Voss, Leipzig 1921, p. 134.

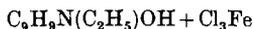
³⁾ G. Bressanin, G. **42**, I, 451 et 494 (1912); C. **1912**, 2220 et 2218.

⁴⁾ A. Mazuir, Ann. chim. anal. appl. [2] **2**, 9 (1920).

⁵⁾ W. Parri, Giorn. Farm. Chim. **73**, 207 (1924); C. **1924**, II, 2633; Abstr. **1925**, 223.

⁶⁾ G. Gutzeit, Helv. **12**, 829 (1929).

$\boxed{\text{As}^{+3}}$ *N-Ethylhydroxy-8-tétrahydroquinoléine* (kairine) (N° 34)¹⁾²⁾.



Comme dans le cas précédent, la recherche se fait sur papier filtre à chaud. La tache qui apparaît en milieu nettement chlorhydrique, est de couleur brun jaune. La réaction est très sensible (0,001 γ); mais le réactif ne se trouve pas dans le commerce.

$\boxed{\text{As}^{+5}}$ *Sulfate de strychnine + métavanadate de sodium + anhydride sulfureux* (N° 32)³⁾⁴⁾.



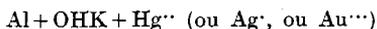
La réaction porte sur les métavanadates alcalins réduits par l'anhydride sulfureux. L'anion arsénique seul réagit en provoquant en milieu neutre, le virage de la solution bleue de vanadium(IV) au rouge. La réaction est délicate; elle permet cependant la recherche de l'anion arsénique en présence de l'anion phosphorique.

$\boxed{\text{As}^{+5}}$ *Molybdate d'ammonium + chlorure d'étain(II)* (N° 26)⁵⁻⁷⁾.



L'arsenic pentavalent seul, par la formation d'acide arsénomolybdique, est encore réductible, en milieu nettement acide, en un composé bleu. La réaction est excellente et ne permet aucun doute quant à la valence de l'arsenic. Elle est cependant très délicate, le chlorure d'étain(II) seul pouvant réduire le molybdène dans des milieux de moindre acidité. On a aussi utilisé l'hydroquinone comme réducteur⁸⁾.

$\boxed{\text{As}^{+3}}$ *Aluminium + hydroxyde de potassium + chlorure de mercure(II)* (N° 25)⁹⁾¹⁰⁾.



Réaction As, B dans le Deuxième Rapport de la Commission des Réactifs.

L'arsenic trivalent seul est réduit en milieu alcalin par l'aluminium. L'anion $\text{As}^{\cdot\cdot\cdot}$ ainsi formé est identifié d'une façon ordinaire

¹⁾ G. Gutzeit, Helv. **12**, 829 (1929).

²⁾ W. Rappmann, Z. anal. Ch. **99**, 180 (1934).

³⁾ L. Rossi, Quim. Ind. **3**, 173 (1926); C. **1926**, II, 2464; Abstr. **1926**, 3661.

⁴⁾ G. Gutzeit, Helv. **12**, 713 (1929).

⁵⁾ F. Feigl et F. Neuber, Z. anal. Ch. **62**, 369 (1923).

⁶⁾ F. Feigl, Mikroch. **1**, 4 (1923).

⁷⁾ G. Denigès, C. r. **171**, 802 (1920).

⁸⁾ H. Wachsmuth, J. Pharm. Belg. **29**, 575 et 631 (1937); C. **1937**, II, 3626.

⁹⁾ C. J. van Nieuwenburg and G. Dulfer. A short Manual of systematic qualitative Analysis by means of modern drop reactions. 2e éd. D. B. Centens Uitgavers Maatschappij Amsterdam 1935.

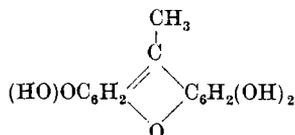
¹⁰⁾ Dauvé, Ann. chim. anal. appl. [3] **10**, 320 (1928).

par la coloration d'une tache produite sur un papier filtre imbibé d'un sel de mercure(II), d'argent ou d'or.

Cette réaction est excellente, précise, sensible et d'une exécution simple et rapide.

5⁰ Nous complétons cette série par deux réactifs indiqués plus récemment dans la littérature:

Méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6¹).



L'arsenic trivalent seul est précipité en milieu légèrement chlorhydrique sous la forme d'un précipité rouge foncé fin. L'antimoine(III) réagit de la même façon. Ce réactif présente un intérêt avant tout pour l'antimoine; nous ne pouvons le conseiller pour l'arsenic.

Molybdate de fer(II)²).



Réaction As, C dans le Deuxième Rapport de la Commission des Réactifs.

Il faut rapprocher cette réaction de celle vue précédemment: molybdate d'ammonium + chlorure d'étain(II). Le réducteur n'est plus le cation Sn^{··} mais le cation Fe^{··}. De ce fait, la réaction est moins délicate, le fer bivalent ne réduisant que lentement, lorsqu'il est seul, le molybdène en bleu de molybdène. Ainsi le molybdate de fer(II) est un excellent réactif sensible de l'arsenic, qu'il faut évidemment préparer soi-même, sans difficulté d'ailleurs.

En conclusion, les réactifs qui permettent une discrimination aisée et sûre des deux stades d'oxydation sont peu nombreux. Nous ne pouvons citer que l'aluminium (As⁺³) et le molybdate de fer(II) (As⁺⁵) qui présentent une sensibilité assez grande et une spécificité étendue.

Il était donc intéressant de s'attacher à découvrir d'autres possibilités analytiques.

Remarquons enfin que, bien qu'il existe des réactifs permettant l'identification de chaque stade de valence positive de l'arsenic, le problème de la discrimination des stades As⁺³ et As⁺⁵, spécialement l'un en présence de l'autre, n'a jamais été nettement posé.

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

¹) P. Wenger, R. Duckert et Cl.-P. Blancpain, *Helv.* **20**, 1438 (1937).

²) J. H. van der Meulen, *R.* **58**, 841 (1939); *C.* **1939**, II, 4287; *Abstr.* **1939**, 8142².