

169. Nouvelle méthode d'analyse générale des cations reposant sur l'emploi de l'éthylxanthate de potassium¹⁾

(1ère partie)

par P. Wenger, R. Duckert et E. Ankadji.

(12 IX 45)

Les méthodes classiques d'analyse qualitative minérale ont toutes ce point commun d'utiliser l'hydrogène sulfuré comme réactif de précipitation des cations des éléments dits lourds.

L'hydrogène sulfuré est certainement un réactif de bonne qualité chimique, mais il possède un regrettable défaut: celui de n'être maniable qu'avec désagrément et de ne pas permettre un contrôle rigoureux des quantités utilisées.

C'est pourquoi, depuis bien des années déjà, les chimistes cherchent à le remplacer. On a eu recours, généralement, à des méthodes dont le principe fondamental est essentiellement différent de celui de la méthode classique. Mais, plus récemment, certains auteurs ont fait appel à des substances qui se comportent comme l'hydrogène sulfuré, mais qui ne présentent pas l'inconvénient d'être gazeuses.

Le but de ce travail est de rechercher une méthode d'analyse qualitative qui permette d'éviter l'emploi de l'hydrogène sulfuré. Nous nous sommes proposés également d'avoir recours d'une façon étendue aux nouveaux réactifs de l'analyse microchimique qui offrent des possibilités non encore étudiées.

Nous n'avons pas cherché à maintenir une répartition des différents cations en groupes identiques à ceux qui ont été formés jusqu'ici; nous avons préféré nous laisser guider par les possibilités mêmes du réactif, tout en retenant certaines des caractéristiques de l'analyse classique.

Dans le cas présent, sans avoir pu chercher les moindres détails d'une méthode complète d'analyse de tous les cations rares et usuels, nous avons tenu à donner un schéma qui est applicable à l'analyse tout à fait générale.

Bibliographie²⁾.

Dans la littérature, on rencontre un grand nombre de méthodes d'analyse des cations usuels. Il est possible dans ce cas, de trouver quantité de solutions plus ou moins intéressantes, mais dès que l'on s'attaque au problème des éléments rares, il y a beaucoup de méthodes de l'analyse simple qui ne sont plus applicables. Nous ne ferons donc que citer ici, très rapidement, les méthodes générales d'analyse des cations et celles où l'hydrogène sulfuré est remplacé par un corps analogue.

A. Purgotti³⁾ utilise le pentasulfure de phosphore solide, introduit directement dans la solution peu acide. Il obtient ainsi un dégagement régulier d'hydrogène sulfuré qui lui permet de faire une analyse de type classique, car en rendant la solution alcaline par l'ammoniaque, après filtration du précipité, il se forme du sulfure d'ammonium comme par la méthode ordinaire. E. Defrance parvient à un résultat peu différent en utilisant l'anion

¹⁾ Voir aussi thèse de doctorat présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève, par E. Ankadji. Thèse n° 1074, 1945.

²⁾ Pour les détails, consulter la thèse de E. Ankadji.

³⁾ A. Purgotti, G. 42, II, 58 (1912).

thiosulfurique en milieu légèrement acide; il ne procède cependant pas à une précipitation de sulfure en milieu alcalin¹⁾.

R. Schiff et *N. Tarugi*²⁾ et plus tard *E. Selvatici*⁴⁾ substituent à l'hydrogène sulfuré l'acide thio-acétique CH_3COSH . Ils réalisent ainsi, en milieu acide, une précipitation analogue à celle de l'hydrogène sulfuré; il se forme, en effet, les sulfures dont l'analyse peut être faite selon les procédés bien connus.

Notre étude ayant porté sur une analyse assez générale, il est intéressant de comparer nos recherches aux travaux déjà faits sur l'analyse complète des cations.

La méthode classique utilisant l'anion S'' en milieu acide et alcalin (méthode de *Fresenius*) se retrouve souvent. Elle représente le type le plus général; elle permet l'analyse sûre de tous les cations avec possibilité d'élimination des anions perturbants.

Une étude très approfondie en a été faite par *A. A. Noyes* et *W. C. Bray*⁶⁻¹⁰⁾. Elle se trouve exposée également dans les traités de Chimie analytique pratique tels que ceux de *P. Wenger* et *G. Gutzeit*¹¹⁾ et de *F. P. Treadwell*¹²⁾. La méthode de *Noyes* et *Bray* nous a servi de terme de comparaison.

Outre cette méthode, il a été proposé quelques autres que nous relevons ici:

*E. Pozzi-Escot*¹³⁾ forme les sous-groupes suivants: Anion chlorhydrique, anion sulfhydrique (en milieu acide), anion phosphorique (en milieu alcalin et oxydant) et enfin groupe des éléments non précipités.

W. Fischer et *W. Dietz*¹⁴⁾, de même que *W. Lohrer*¹⁵⁾ ont donné une étude détaillée de la recherche des éléments du groupe du sulfure d'ammonium applicable aux cations rares et usuels.

Choix du réactif.

Nous avons à disposition une collection de réactifs immense, généralement peu étudiés (voir le 1er Rapport de la Commission Internationale des Réactifs¹⁶⁾).

Notre choix s'est arrêté sur l'éthylxanthate de potassium. Ce corps n'est pas, à vrai dire, un réactif nouveau. L'analyse à la touche l'a introduit comme réactif du molybdène(VI) par exemple. Puis récemment, des xanthates variés ont été proposés comme collecteurs de flottage des minerais sulfurés, ceux du molybdène en particulier.

Les études microchimiques soit qualitatives, soit quantitatives, entreprises au Laboratoire de Microchimie de l'Université de Genève, ont d'ailleurs montré que ce réactif était d'un réel intérêt¹⁷⁾¹⁸⁾.

D'autre part, l'acide xanthique présente certaines analogies avec l'hydrogène sulfuré par le groupe — SH ionisable que contient sa molécule.

¹⁾ *E. DeFrance*, J. Pharm. Belg. **13**, 771 (1931); C. **1931**, II, 3123.

²⁾ *R. Schiff* et *N. Tarugi*, B. **27**, 3437 (1894).

³⁾ *R. Schiff* et *N. Tarugi*, G. **24**, II, 551 (1894).

⁴⁾ *E. Selvatici*, Boll. Chim. Pharm. **47**, 73 (1908); C. **1908**, I, 1491.

⁵⁾ *E. Selvatici*, Ass. Chim. Sucrieries **27**, 361 (1909); C. **1910**, I, 1290.

⁶⁾ *A. A. Noyes*, Chem. N. **93**, 134, 146, 156 et 171 (1906); C. **1906**, II, 71.

⁷⁾ *A. A. Noyes* et *W. C. Bray*, Am. Soc. **29**, 137 (1907).

⁸⁾ *A. A. Noyes*, *W. C. Bray* et *E. B. Spear*, Am. Soc. **30**, 481 (1908).

⁹⁾ *W. C. Bray*, Am. Soc. **31**, 611 (1909).

¹⁰⁾ *A. A. Noyes* et *W. C. Bray*, Chem. Reviews **1**, 277 (1924).

¹¹⁾ *P. Wenger* et *G. Gutzeit*, Manuel de Chimie analytique qualitative minérale.

¹²⁾ *F. P. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie.

¹³⁾ *E. Pozzi-Escot*, Bl. Soc. chim. Belg. **22**, 327 (1908); C. **1908**, II, 1125.

¹⁴⁾ *W. Fischer* et *W. Dietz*, Angew. Chem. **49**, 720 (1936).

¹⁵⁾ *W. Lohrer*, Z. anal. Ch. **124**, 1 (1942).

¹⁶⁾ Premier Rapport de la Commission internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1938.

¹⁷⁾ *P. Wenger*, Z. Besso et *R. Duckert*, Mikroch. **31**, 145 (1943).

¹⁸⁾ *P. Wenger*, Z. Besso et *R. Duckert*, Helv. **27**, 291 (1944).

L'éthylxanthate de potassium, réactif de l'analyse des cations.

Ce fut premièrement *R. Grassini*¹⁾ en 1900 qui proposa l'identification des cations des deux groupes de l'hydrogène sulfuré et du sulfure d'ammonium au moyen de l'amylxanthate de sodium. Puis *E. Rupp* et *L. Krauss*²⁾, de même que *B. Oddo*³⁾ proposèrent un dosage du cuivre par l'éthylxanthate de potassium; les deux premiers par précipitation et dosage iodométrique, le dernier par simple précipitation.

Quelques années plus tard, *N. Tarugi* et *F. Sorbini*⁴⁾ donnaient un dosage de l'arsenic au moyen de l'éthylxanthate de potassium, qui, traité par l'aniline, fournit du trisulfure d'arsenic et de la diphénylthiourée. *L. Compin*⁵⁾ proposa encore une séparation du nickel et du cobalt par dissolution dans l'ammoniaque du xanthate de nickel seul soluble. Une série d'études fut commencée par *S. L. Malowan*⁶⁾, soit sur l'identification qualitative du molybdène, soit sur le dosage de cet élément; d'autres chercheurs continuèrent les études dans cette même direction⁸⁾). Le travail de *J. Koppel*¹⁰⁾ est particulièrement détaillé, les questions de spécificité y étant largement traitées.

Citons enfin qu'une méthode de recherche et de dosage du sulfure de carbone par formation d'éthylxanthate de cuivre ou de fer, a été proposée il y a déjà une quarantaine d'années.

D'un point de vue proche de celui de l'analyse, il faut signaler l'étude du pouvoir collecteur de divers xanthates de même que l'utilisation industrielle de certains d'entre eux pour le flottage des minerais sulfurés¹¹⁻¹³⁾.

Outre les recherches strictement analytiques ou relevant du domaine de la flottation, une série d'articles concernent l'étude des sels de l'acide éthylxanthogénique, étude déjà assez étendue¹⁴⁾.

Le Réactif.

Sans vouloir décrire un corps connu, nous nous permettons de donner quelques indications concernant des propriétés utiles du point de vue analytique.

L'éthylxanthate de potassium en feuillets brillants et soyeux de couleur paille très claire, est très facilement soluble dans l'eau et dans les dissolvants organiques oxygénés, soit en particulier dans les alcools méthylique, éthylique, dans l'acétone. Sa solubilité est déjà moindre dans l'éther, le benzène, pour devenir quasi nulle dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et le sulfure de carbone¹⁵⁾.

Les solutions alcooliques sont assez stables; par contre, l'eau amène toujours une certaine décomposition surtout à chaud, et avec le temps. Les produits qui prennent naissance sont les suivants: sulfure de carbone, alcool éthylique, sulfure de diéthyle, disulfure de diéthyle, hydrogène sulfuré, anhydride carbonique, carbonate de potassium¹⁶⁾¹⁷⁾

¹⁾ *R. Grassini*, L'Orosi **22**, 369 (1899); C. **1900**, I, 922.

²⁾ *E. Rupp* et *L. Krauss*, B. **35**, 4157 (1902).

³⁾ *B. Oddo*, G. **33**, II, 134 (1903).

⁴⁾ *N. Tarugi* et *F. Sorbini*, Boll. Chim. Farm. **51**, 361 (1912); C. **1912**, II, 1398.

⁵⁾ *L. Compin*, Bl. Sci. Pharmacol. **27**, 129 (1920); C. **1920**, IV, 314.

⁶⁾ *S. L. Malowan*, Z. anorg. Ch. **108**, 73 (1919).

⁷⁾ *S. L. Malowan*, Z. anal. Ch. **79**, 201 (1929) et **80**, 202 (1930).

⁸⁾ *Th. Grosset*, Ann. Soc. Sci. Bruxelles **53** B, 16 (1933); C. **1933**, II, 94.

⁹⁾ *H. Leitmeier* et *F. Feigl*, Mineral.-petrogr. Mitt. **47**, 313 (1936); C. **1936**, II, 1394.

¹⁰⁾ *J. Koppel*, Ch. Z. **43**, 777 (1919).

¹¹⁾ *R. B. Martini*, Eng. Min. J. **1928**, 125, 779, 861 et 900.

¹²⁾ *W. Petersen*, La flottation, Dunod, Paris 1938, p. 202—211.

¹³⁾ *E. W. Mayer* et *H. Schranz*, Flottation, S. Hirzel, Leipzig 1931, p. 245—253.

¹⁴⁾ Se reporter à la thèse de *E. Ankadji*.

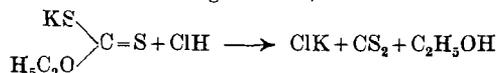
¹⁵⁾ *J. P. Couerbe*, Ann. chim. [2] **61**, 225 (1836).

¹⁶⁾ *A. Fleischer* et *W. Hanko*, B. **10**, 1297 (1877).

¹⁷⁾ *W. Ch. Zeise*, Ann. chim. physique [3] **17**, 338 (1846).

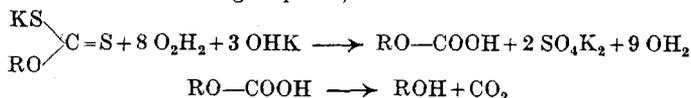
et même selon certains auteurs, les thiocarbonate et thiosulfate de potassium. L'oxygène de l'air n'est pas étranger à ces transformations.

Les solutions aqueuses et diluées des acides et des bases forts dissolvent le xanthate de potassium en grande quantité. Il n'y a pas plus d'altération à froid que dans l'eau. Les acides concentrés provoquent tout d'abord le déplacement de l'acide xanthogénique qui apparaît sous la forme de gouttelettes huileuses. Puis une décomposition plus profonde peut intervenir, donnant lieu, dans beaucoup de cas, à l'apparition de sulfure de carbone sous l'aspect de gouttelettes huileuses également¹⁾.



Les oxydants décomposent toujours le xanthate de potassium; les produits qui résultent de cette action sont variés, mais il se forme très aisément l'anion sulfurique. C'est en particulier le cas lorsqu'on utilise le permanganate de potassium, l'eau oxygénée ou l'acide nitrique concentré.

Le peroxyde d'hydrogène produit tout d'abord un remplacement du soufre thionique par l'oxygène, puis une altération pouvant conduire, en milieu alcalin, à une décomposition totale de la molécule organique²⁻⁵⁾.



Les solutions aqueuses, acides ou alcalines s'altèrent peu à peu au contact de l'oxygène de l'air; il y a oxydation progressive qui amène la formation d'un léger trouble qui d'ailleurs peut se redissoudre dans certains cas. Les réducteurs n'exercent que très peu d'action sur les xanthates.

Il est encore utile d'examiner les propriétés de l'acide xanthogénique parce qu'il prend naissance par déplacement au moyen des acides forts couramment utilisés dans l'analyse qualitative.

L'acide xanthogénique est un liquide huileux dont le point de fusion est situé à -53° ⁶⁾.

La constante de dissociation à 0° a la valeur de 0,030 (*H. von Halban* et *W. Hecht* ⁷⁾). *A. Hantzsch* et *W. Bucerius* ⁸⁾ indiquent la valeur $2,8 \times 10^{-2}$, ce qui place donc l'acide xanthogénique parmi les acides forts.

La solubilité dans l'eau est cependant faible; elle atteint 0,02 mol/l à 0°, ce qui représente 2,44 gr./l ⁹⁾.

Le caractère chimique essentiel de l'acide xanthogénique est sa décomposition très rapide, par l'alcool, en sulfure de carbone et alcool éthylique (ce qui ne se produit pas pour les sels des cations alcalins)¹⁰⁾¹¹⁾.



Il est intéressant de noter les différences essentielles qui existent entre les xanthates alcalins et alcalino-terreux d'une part et des xanthates de tous les autres cations d'autre

¹⁾ *W. Hirschkind*, Eng. Mining J. Press **119**, 968 (1925).

²⁾ *R. Kitamura*, J. Pharm. Soc. Japan **54**, 1 (1934); C. **1934**, I, 3345.

³⁾ *R. Kitamura*, C. **1934**, I, 3891.

⁴⁾ *R. Kitamura*, J. Pharm. Soc. Japan **57**, 29 et 37; Abstr. **1934**, I, 3345.

⁵⁾ *J. Herrera*, An. Soc. Españ. fis. quim. **33**, 877 (1935); C. **1936**, II, 2129.

⁶⁾ *H. von Halban* et *A. Kirsch*, Z. physikal. Ch. **82**, 342 (1913); B. **45**, 2418 (1913).

⁷⁾ *H. von Halban* et *W. Hecht*, Z. El. Ch. **24**, 73 (1918).

⁸⁾ *A. Hantzsch* et *W. Bucerius*, B. **59**, 793 (1926).

⁹⁾ *H. von Halban* et *W. Hecht*, Z. El. Ch. **24**, 73 (1918).

¹⁰⁾ *H. von Halban* et *A. Kirsch*, Z. physikal. Ch. **82**, 342 (1913); B. **45**, 2418 (1913).

¹¹⁾ *A. Hantzsch* et *E. Scharf*, B. **46**, 3570 (1913).

part. Tandis que les premiers sont des électrolytes forts, présentant tous les caractères des sels minéraux équivalents, en particulier la solubilité et une faible hydrolyse, vu la force assez grande de l'acide xanthique, les seconds ne présentent en rien les caractères des électrolytes; ce sont dans la plupart des cas des complexes de structure compliquée, présentant des solubilités particulières et étendues dans les dissolvants organiques. A première vue, on peut déjà établir qu'il se fera aisément une séparation entre ces deux catégories du fait même de leurs propriétés chimiques et de leurs structures essentiellement différentes. Il est évident que certains cations n'entrent dans aucune des deux catégories et font transition. Nous pensons en particulier aux cations du béryllium, du zinc et de l'aluminium (et des éléments de la 3ème colonne du tableau de *Mendeleeff*¹⁾).

Description des réactions des cations.

Nous avons suivi comme ordre la classification périodique des éléments qui permet d'établir des analogies intéressantes. Nous avons généralement utilisé des solutions de chlorures, de nitrates ou de sulfates. Nous avons évité d'introduire des anions pouvant amener des perturbations, nous réservant d'indiquer au cours de ce travail une méthode de mise en solution assez générale.

Nous n'avons pas pris chaque élément sous toutes ses valences, mais uniquement au stade d'oxydation que l'on rencontre ordinairement dans l'analyse qualitative.

Nous avons étudié, pour les cations, les éléments suivants:

Ag, Hg, Pb, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Ir, Pt, Se, Te, Ge, Mo, W, V, éléments des terres rares, Ce, Y, Sc, Th, Al, Fe, Cr, U, Nb, Ta, Ti, Zr, Be, Tl, Ga, In, Zn, Mn, Re, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Mg, Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄'.

Groupes d'éléments dont les cations ne réagissent pas.

Groupe 1a: Li', Na', K', Rb', Cs', NH₄'.

Groupe 2a: Be'', Mg'', Ca'', Sr'', Ba''.

Groupe 3a: Al'', Sc'', Y'', terres rares Me''', Ce''''.

Groupe 4a: Ti''', Ti''''', Zr''''', Hf''''', Th''''''.

Groupe 7a: Mn'', Re''', ReO₄'.

Température: 10° à 100°.

Il n'y a en aucun cas précipitation (exception faite des hydroxydes à partir de leur p_H de précipitation). Il n'y a pas de coloration. Le cation Ce''''', en milieu acide, donne un précipité blanc. Quant au rhénium(III) ou (VII), il précipite en noir par chauffage prolongé.

Groupes d'éléments dont les cations réagissent.

Groupe 1b.

t = 15°	p _H < 7	p _H = 7	p _H > 7	p _H > 7 + NH ₄
Cu'	↓ jaune	↓ jaune	↓ jaune	↓ jaune
Cu''	↓ jaune	↓ jaune	↓ jaune brun	↓ jaune
Ag'	↓ jaune pâle	↓ jaune brun	↓ jaune brun	↓ jaune brun à noir
Au'''	↓ jaune brunâtre	↓ jaunâtre	— ²⁾	↓ brunâtre violacé

¹⁾ *L. Malatesta, Chimica e Industria* 23, 319 (1941); *C.* 1942, II, 1437.

²⁾ Un — signifie: pas de réaction avec le réactif mais seule réaction de l'ion dans le milieu considéré.

Il n'y a pas de redissolution dans un excès de réactif. Les précipités sont fortement colorés et volumineux. La redissolution à chaud ne se produit que dans le cas de l'or. Par contre, il peut y avoir évolution vers d'autres teintes (autres produits) ou réduction plus ou moins profonde (Ag, Au). Cette évolution ne fera que reproduire, plus rapidement, ce qui peut être observé à froid déjà. L'or ne précipite guère en milieu alcalin qu'en présence de cations NH_4^+ .

Groupe 2b.

t = 15°	$\text{P}_H < 7$	$\text{P}_H = 7$	$\text{P}_H > 7$	$\text{P}_H > 7 + \text{NH}_4^+$
Zn ^{··}	—	↓ blanc	—	—
Cd ^{··}	—	↓ blanc	—	—
Hg ₂ ^{··}	↓ noir brunâtre	↓ noir brunâtre	—	—
Hg ^{··}	↓ blanc	↓ blanc	↓ jaunâtre	↓ blanc jaunâtre

Les deux xanthates de zinc et de cadmium sont solubles à chaud et reprécipitent à froid. Cette solubilisation n'existe plus pour le cation Hg^{··} en milieu neutre ou acide; en milieu basique, il y a solubilisation. Quant au mercure(I), il donne un composé noirâtre se rapprochant, par l'aspect, de ce que l'on obtient avec le cation seul en milieu alcalin.

Groupe 3b.

t = 15°	$\text{P}_H < 7$	$\text{P}_H = 7$	$\text{P}_H > 7$	$\text{P}_H > 7 + \text{NH}_4^+$
Ga ^{··}	—	—	—	—
In ^{··}	↓ blanc	↓ blanc	—	—
Tl [·]	↓ jaune clair	↓ jaune clair	↓ jaune clair	↓ jaune clair
Tl ^{··}	↓ jaune	↓ jaune	—	↓ jaune

Le précipité de l'indium est soluble à chaud.

Le précipité du cation Tl[·], en milieu acide, n'est modifié que d'aspect par chauffage (il devient caillebotté). Par contre, en milieu alcalin, il y a transformation en un précipité noir fin; dans le cas de l'ammoniaque, on n'obtient qu'une teinte grise sur le précipité.

Le cation Tl^{··} réagit de façon très intense. Le précipité jaune en milieu acide ou neutre devient brun rouge puis gris brunâtre foncé à chaud et se dissout totalement. Il y a dissolution dans les solutions d'hydroxydes alcalins. La précipitation en présence de cations NH_4^+ est analogue à celle en milieu acide. L'ébullition fait disparaître l'abondant précipité qui se réduit à des parcelles jaune clair, ayant l'aspect du soufre, mais solubles dans l'acide chlorhydrique.

Groupe 4b.

t = 15°	P _H < 7	P _H = 7	P _H > 7	P _H > 7 + NH ₄
Ge···	—	—	—	—
Sn··	↓ jaune	↓ jaune	—	—
Sn····	↓ jaune	↓ jaune	—	—
Pb··	↓ blanc jaunâtre	↓ blanc jaunâtre	(↓ noir)	(↓ noir)
Pb····	↓ blanc jaunâtre	↓ blanc jaunâtre	(↓ noir)	(↓ noir)

Dans le cas des cations de l'étain, le précipité se dissout dans les hydroxydes alcalins et l'ammoniaque concentrée. Dans ce dernier cas, il apparaît cependant un précipité d'hydroxyde d'étain(II) ou (IV). La solution alcaline du xanthate restitue par acidification, non pas le xanthate, mais le sulfure d'étain.

Pour le plomb, la redissolution se produit également, avec cette différence que, à chaud, il apparaît au bout d'un certain temps un fort précipité noir de sulfure de plomb(II).

Groupe 5a.

t = 15°	P _H < 7	P _H = 7	P _H > 7	P _H > 7 + NH ₄
V··	—	—	—	—
V····	↓ brun gris	↓ brun gris	—	—
V·····	↓ brun	↓ jaune	—	↓ jaune à verdâtre
Nb ⁺⁵	—	—	—	—
Ta ⁺⁵	—	—	—	—

A chaud, en milieu ammoniacal, le xanthate de vanadium(V) évolue de façon variable suivant les proportions de réactif. Il y a dissolution partielle et apparition d'une teinte bleu verdâtre peu caractéristique.

Groupe 5b.

t = 15°	P _H < 7	P _H = 7	P _H > 7	P _H > 7 + NH ₄
As··	↓ blanc	↓ blanc	—	—
As····	↓ blanc	↓ blanc	—	—
Sb··	↓ jaune pâle	↓ jaune pâle	—	—
Sb····	↓ jaune pâle	↓ jaune pâle	—	—
Bi··	↓ jaune vif	↓ jaune vif	—	—

La redissolution des précipités dans les hydroxydes alcalins est aisée, même à froid; les acides reprécipitent les sulfures. Il faut noter qu'à chaud le xanthate de bismuth se dissout dans les hydroxydes alcalins, tout d'abord, puis donne progressivement un précipité brun

noirâtre de sulfure de bismuth. L'ammoniaque ne provoque pas cette réaction; la redissolution n'est que partielle dans le cas du bismuth.

Groupe 6a.

t = 15°	P _H < 7	P _H = 7	P _H > 7	P _H > 7 + NH ₄
Cr ⁺⁺⁺	—	—	—	—
Cr ⁺⁶	↓ brun vert	—	—	—
Mo ⁺⁵	↓ violet rouge	↓ violet rouge	—	—
Mo ⁺⁶	↓ violet rouge	↓ violet rouge	—	—
W ⁺⁶	—	—	—	—
O ₂ U ^{··}	—	↓ rouge orange	—	—

A chaud, le précipité brun vert de l'anion CrO₄^{''} coagule; avec les hydroxydes alcalins, il évolue vers le jaune vert très net. Les précipités du molybdène se dissolvent à chaud dans les hydroxydes alcalins; les acides précipitent de cette solution le sulfure S₂Mo. Le xanthate d'uranium se transforme, à chaud, en un autre, de couleur jaune clair.

Groupe 6b.

t = 15°	P _H < 7	P _H = 7	P _H > 7	P _H > + NH ₄
Se ⁺⁴	↓ blanc jaunâtre	↓ blanc jaunâtre	↓ rouge	↓ jaune rougeâtre
Se ⁺⁶	—	—	—	—
Te ⁺⁴	↓ orange rouge	↓ orange rouge	—	—
Te ⁺⁶	—	—	—	—

Pour le sélénium(IV), en milieu alcalin, il y a réduction à l'état élémentaire. Dans le cas du tellure, la précipitation ne se produit que si l'on a tout d'abord formé le précipité orange rouge avec le xanthate. L'ammoniaque réagit de la même façon. Mais ces précipités, tant du sélénium que du tellure, se dissolvent à chaud.

Groupe 8a.

t = 15°	P _H < 7	P _H = 7	P _H > 7	P _H > 7 + NH ₄
Fe ^{··}	↓ brunâtre	↓ brunâtre	—	—
Fe ^{···}	↓ brun sale	↓ brun sale	—	—
Co ^{··}	↓ noir verdâtre	↓ noir verdâtre	↓ noirâtre	↓ noirâtre
Ni ^{··}	↓ brun jaune	↓ brun jaune	—	—

Le sel du fer(II) fonce assez rapidement. Pour les deux cations du fer, il y a solubilisation à chaud, et d'autant mieux que le milieu est plus acide.

Le précipité du cobalt évolue très facilement en milieu alcalin avec dissolution partielle et passage à des précipités noirs floconneux dans des solutions verdâtres (ammoniaque) ou bleuâtres (hydroxydes alcalins); les faits varient beaucoup suivant les proportions des réactifs. Par chauffage, les précipités sont plus nets sans être plus abondants. Les solutions obtenues en milieu alcalin par traitement au xanthate précipitent progressivement en noirâtre (sulfure). Cette précipitation est accélérée à chaud. Le précipité du nickel est stable à chaud; il se dissout à froid dans les hydroxydes alcalins et l'ammoniaque. A chaud, les solutions alcalines précipitent progressivement en brun puis noirâtre par prolongation du chauffage (formation de sulfure).

Groupe 8b.

t = 15°	p _H < 7	p _H = 7	p _H > 7	p _H > 7 + NH ₄
Ru...	—	—	—	—
Ru ⁺⁶	—	—	—	—
Rh...	100° → ↓ jaune	100° → ↓ jaune	100° → ↓ jaune brun	100° → ↓ jaune brun
Pd...	↓ jaune clair	↓ jaune clair	↓ jaune clair	↓ jaune clair
Os ⁺⁴ , Os ⁺⁶	↓ brunâtre	↓ brunâtre	↓ jaune sale	↓ jaune sale
Ir...	trouble jaunâtre	trouble jaunâtre	trouble jaunâtre	trouble jaunâtre
Pt...	↓ jaune brun	↓ jaune brun	↓ jaune	↓ jaune brun

Le précipité du rhodium devient foncé en milieu alcalin. Celui du platine est soluble dans les hydroxydes alcalins à chaud. Dans beaucoup de cas, il y a progressivement réduction à l'état métallique (Rh, Pd, Os).

Réactions des anions.

Un certain nombre d'anions ont déjà été étudiés avec les cations étant donné les équilibres amphotères; mais il était indispensable, pour permettre de donner une méthode précise d'analyse qualitative, d'examiner de près les possibilités de perturbation dues aux anions seuls.

Nous avons utilisé pour cette étude les sels de sodium ou de potassium des anions suivants:

BO₂' , CO₃' , SiO₃' , TiO₃' , GeO₃' , SnO₂' , SnO₃' , VO₄' , NbO₃' , TaO₃' , NO₂' , NO₃' , PO₃H'' , PO₄' , P₂O₇' , PO₃' , AsO₃H'' , AsO₄' , SbO₄' , CrO₄' , MoO₄' , WO₄' , UO₄' , S'' , SO₃' , SO₄' , S₂O₃' , S₂O₄' , Se'' , SeO₃' , SeO₄' , Te'' , TeO₃' , TeO₄' , MnO₄' , ReO₄' , F' , Cl' , ClO' , ClO₂' , ClO₃' , ClO₄' , Br' , BrO' , BrO₃' , I' , IO' , IO₃' , IO₄' , RuO₄' , OsO₄' , [IrCl₆]' , [PtCl₆]' .

Il n'y a en général aucune réaction. Nous relevons cependant les faits suivants:

- V⁺⁵ précipité jaune en milieu acide, soluble à chaud et en milieu alcalin.
- S₂O₈' trouble blanc, décomposition partielle du réactif.
- MnO₄' oxydation du xanthate; en milieu alcalin, précipitation de l'oxyde O₂Mn.
- ClO' , IO' , IO₃' et IO₄' , troubles blancs ou jaunâtres qui disparaissent à chaud.

Destruction du réactif.

Cette opération est rendue nécessaire par le fait que certains cations restent en solution et qu'il faut les rechercher avec des réactifs appropriés. Il est prudent de détruire les xanthates alcalins pour éviter des réactions secondaires ou des précipitations fâcheuses du réactif utilisé pour la recherche des cations.

Dans la littérature, on relève les données les plus précises pour l'oxydation (peroxyde d'hydrogène par exemple). Il y a formation d'anion SO_4'' ; il faudra donc tenir compte de sa présence, si l'on procède de cette façon.

C'est l'apparition éventuelle de cet anion sulfurique qui nous a poussé à précipiter tout au début de l'analyse les cations alcalino-terreux comme sulfates, leur recherche devenant la même que s'ils restaient en solution après la précipitation du xanthate. Il était souhaitable, en effet, de séparer le plus tôt possible des cations amenant des perturbations, en présence de l'anion phosphorique.

L'eau régale (avec évaporation au bain-marie) forme également l'anion SO_4'' .

Transformation des xanthates en sulfures et thiosels.

Il est beaucoup plus avantageux d'avoir recours à un procédé tout autre où le soufre du xanthate ne soit pas oxydé.

Un traitement avec un hydroxyde alcalin permet d'y arriver d'une façon très simple et très rapide, de beaucoup préférable à une destruction par oxydation à l'eau régale ou au peroxyde d'hydrogène. Ce traitement alcalin produit immédiatement des sulfures ou, dans le cas des cations fortement hydrolysables, des hydroxydes. On se retrouve donc dans les conditions de l'analyse classique.

Dans le cas des xanthates précipités, on peut procéder à une destruction oxydante (eau régale, acide nitrique concentré, peroxyde d'hydrogène); mais il est également beaucoup plus avantageux (et rapide) de faire le même traitement que sur la solution avec un hydroxyde alcalin.

En chauffant modérément pendant une vingtaine de minutes, on sépare un précipité de sulfures insolubles et une solution de thiosels solubles, tout comme dans le cas de l'analyse classique.

Ainsi, la destruction du xanthate permet une subdivision en sous-groupes fort avantageuse.

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