

203. Nouvelle méthode d'analyse générale des cations, reposant sur l'emploi de l'éthylxanthogénate de potassium

(2ème partie)

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

(29. X. 45.)

Dans un article précédent¹⁾ nous avons donné le comportement général de l'éthylxanthate de potassium du point de vue analytique. Nous donnons dans le présent article la méthode d'analyse systématique des cations.

Mise en solution des substances à analyser.

Une des principales difficultés de l'analyse minérale réside dans la présence d'anions qui amènent des perturbations au moment de la séparation de l'ensemble des cations en groupes. Il est donc indispensable de fixer d'une manière stricte une mise en solution qui permette d'éliminer toute une série d'anions volatils ou décomposables (anions organiques en particulier). Il va sans dire que certaines substances restent insolubles; elles sont donc à analyser après désagrégation en suivant des méthodes classiques.

Il est avantageux de se trouver en présence d'une solution chlorhydrique ou sulfurique diluée bien que l'acide nitrique ne présente pas d'inconvénient notable. Pour la mise en solution pratique, nous tiendrons compte des catégories de substances suivantes:

a) Minéraux.

Les minéraux solubles pourront, dans la plupart des cas, être attaqués par l'acide chlorhydrique concentré.

Les attaques à l'acide sulfurique, nécessaires dans certains cas (monazite, apatite, etc.) ne sont pas à redouter; il sera indispensable, cependant, d'éliminer par évaporation au bain de sable, la quasi totalité de l'acide sulfurique libre.

b) Alliages et composés à caractère métallique.

L'attaque de ces substances peut se faire dans la plupart des cas par un acide (chlorhydrique, nitrique, perchlorique . . .) ou par l'eau régale. On peut avoir recours à l'acide sulfurique. L'acide perchlorique, donnant des sels très solubles (à l'exception de ceux des cations K', Rb' et Cs') ne peut être qu'avantageux. Il n'est que peu oxydant en solution diluée.

c) Sels d'anions inorganiques.

Les sels inorganiques représentent le cas le plus délicat; en effet, ils peuvent contenir des anions perturbateurs, tel l'anion phosphorique. On a recours tout d'abord à une solubilisation dans l'eau pour n'utiliser les acides chlorhydrique, nitrique ou éventuellement l'eau régale que si cela est indispensable. Les anions silicique, tungstique, titanique, par exemple, sont généralement insolubilisés. Nous indiquerons dans la méthode générale d'analyse la technique utilisée en vue de l'élimination de l'anion PO_4''' .

d) Sels d'anions organiques.

La mise en solution se fait comme pour les autres sels mais, dans beaucoup de cas, il est préférable de procéder à une minéralisation soit par un acide oxydant, soit par fusion

¹⁾ P. Wenger, R. Duckert et E. Ankadji, Helv. **28**, 1316 (1945).

avec le peroxyde de sodium ou avec un mélange de ce peroxyde avec le carbonate de sodium.

e) Complexes et composés organo-métalliques.

Il est indispensable de procéder à la destruction de la matière organique contenue dans le complexe et de procéder à la fusion alcaline citée plus haut.

f) Substances à désagréger.

Les méthodes de désagrégation sont extrêmement variées, mais dans la plupart des cas, elles consistent en une fusion alcaline (hydroxyde de sodium, peroxyde de sodium, carbonate de sodium) ou en une fusion avec un pyrosulfate; il est donc facile d'obtenir soit une solution aqueuse, soit une solution acide réalisant les meilleures conditions indiquées.

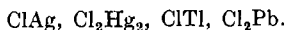
Séparation en groupes et sous-groupes.

Nous nous sommes arrêtés à une méthode où l'on précipite, en une fois, l'ensemble des cations qui donnent avec le xanthate de potassium des composés non ioniques. En solution subsistent les xanthates à caractère salin typique et qui sont des électrolytes (xanthates des cations alcalino-terreux et alcalins et quelques autres).

D'une façon générale, nous éliminons l'anion xanthique par transformation en anion sulfhydrique et cela aussi bien sur le précipité que dans les solutions.

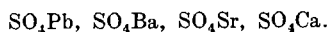
1er groupe.

Groupe de l'anion Cl'.



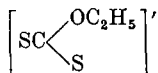
2e groupe.

Groupe de l'anion SO₄''.

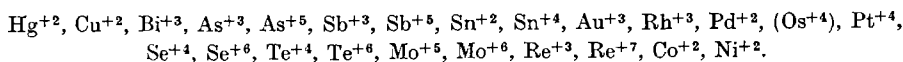


3e groupe.

Groupe de l'anion xanthique.



Il contient les xanthates des éléments:



Pour le sélénium et le tellure, il ne s'agit pas d'un précipité de xanthate, mais de l'élément réduit.

Ce groupe très important doit être divisé en 2 sous-groupes.

Après traitement par un hydroxyde alcalin (à chaud) on obtient:



4e groupe.

Groupe de l'anion hydroxyle OH'.

Il contient les éléments suivants:

Cd⁺², Ge⁺⁴, Fe⁺², Cr⁺³, O₂U⁺³, Ce⁺³, T. R.⁺³, Y⁺³, Ti⁺⁴, Th⁺⁴. Tl⁺³, Sc⁺³, In⁺³, Mn⁺², Mg⁺².

Les cations des ces éléments ont été précipités sous forme de sulfures et d'hydroxydes par le fait de la décomposition de l'anion xanthique et de l'hydrolyse.

Les cations

Cd^{..}, Ge^{....}, Fe^{..}, O₂U^{..}, Tl^{...}, In^{...} et Mn^{..}

sont à l'état de sulfures.

Ce groupe, assez vaste, est subdivisé en sous-groupes dans le cas de l'analyse générale.

5e groupe.

Cations non précipités.

Il contient les ions des éléments

Ru, Os, Ir, V, Al, Be, (Ti), Ga, (In), Zn, (Ca) ainsi que les cations Li[.], Na[.], K[.], Rb[.], Cs[.] et NH₄[.].

En réalité, il est inutile de chercher les cations alcalins après les séparations multiples de l'analyse systématique.

6e groupe.

Parmi les cations non précipités se trouvent ceux des éléments alcalins. Nous les avons séparés du 5e groupe, précédemment décrit, pour en faire un groupe totalement séparé de l'analyse systématique.

En effet, par dissolution dans l'eau, nous pouvons obtenir la totalité de cations alcalins.

Il faut faire remarquer que les réactifs, dont nous disposons, ne permettent pas une analyse aisée et précise de *tous* les cations alcalins simultanément. Le spectroscope rendra souvent un service très appréciable.

Description de la méthode d'analyse aux xanthates¹⁾.

Le point de départ est une solution aqueuse de nitrates, de chlorures, de perchlorates (ou même de sulfates dans certains cas).

Le premier groupe est évidemment déjà éliminé si l'on est en présence d'anions Cl'.

Le précipité des chlorures P₁ est filtré et lavé à froid en vue de son analyse. Le plomb peut ne pas précipiter complètement vu la solubilité déjà importante de son chlorure. Il est d'ailleurs de beau-

¹⁾ D'une façon générale, pour l'exécution des réactions, consulter le 2e Rapport de la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux, B. Wepf, Bâle 1945, ou le Traité de Chimie analytique qualitative minérale de P. Wenger et R. Duckert, Georg & Cie, Genève 1946 (sous presse).

coup préférable de ne le précipiter qu'au 2e groupe pour y être recherché; alors, il n'amène pas de perturbation. A cet effet, il faut chauffer la solution avant filtrage. Si l'on doit faire la précipitation, on prend de l'acide chlorhydrique 2–3 N. Le 1er groupe précipite aisément; on chauffe avant de filtrer.

1er groupe.

Les 4 cations peuvent être identifiés sans séparation particulière.

1. Plomb(II).

Il est préférable d'éliminer le plomb pour faire la recherche des autres cations. On peut également déceler cet élément déjà dans ce groupe. On traite le précipité par de l'eau bouillante et l'on filtre à chaud (S_1). On effectue la recherche du cation Pb^{++} au moyen de la thiourée. L'argent donne également des aiguilles incolores; mais, alors que l'ammoniaque les transforme en une masse amorphe noire, les cristaux du chlorure de plomb ne réagissent pas; il peut se former un léger trouble d'hydroxyde $(OH)_2Pb$.

2. Argent(I).

Dans le cas où l'on constate l'absence de mercure (ou si ce cation est en faible proportion) on peut éviter de séparer l'argent (P_{1_1}). Dans les autres cas, il faut procéder à une dissolution dans l'ammoniaque diluée 2,5 N (S_{1_2}); on reprécipite le chlorure d'argent par de l'acide nitrique dilué 2,5 N, on sépare par centrifugation et on opère en godet sur le précipité de chlorure d'argent.

Deux réactions: trisulfatocériate(IV) diammonique +
 acide chlorhydrique,
 sulfate de manganèse(II) + permanganate
 de potassium + acide chlorhydrique.

Cette dernière est impossible en présence de thallium.

3. Mercure(I).

Il n'est nullement nécessaire de séparer ce cation des autres. On le recherche, sur papier filtre, par la réaction du chlorure d'étain(II) + aniline, effectuée directement sur le chlorure de mercure(I) (P_{1_1} ou P_{1_2}).

4. Thallium(I).

Le mercure provoque la perturbation la plus importante.

On peut utiliser comme réactif le tétra-iodobismuthate de potassium en ajoutant une solution de thiosulfate de sodium. Le thallium précipite en rouge brun, le mercure donne aussi un précipité gris noir qui ne gêne pas trop. Quant à l'argent et au plomb, leurs précipités (rouge brun) sont complètement solubles dans le thiosulfate alcalin.

Précipitation du 2e groupe.

A la solution filtrée du 1er groupe (S_1), on ajoute de l'acide sulfurique 10 N (jusqu'à cessation de précipitation) et l'on fait bouillir. Il est essentiel de précipiter le calcium pour pouvoir l'identifier. Il importe peu qu'il soit totalement précipité, car il n'amène pas de perturbation dans la suite de l'analyse.

5. Calcium(II).

Le premier cation à rechercher est le calcium que l'on sépare en le faisant passer en solution dans l'eau chaude (S_2). Il est identifié, au microscope, comme sulfate. La cristal-

lisation s'amorce par simple refroidissement; elle est aussi provoquée par l'adjonction d'une goutte d'acide sulfurique 2 N.

6. *Plomb(II)*.

Après séparation du calcium, le résidu P_{2_1} est traité par une solution d'acétate de sodium (à 10%) pour dissoudre le sulfate de plomb (S_{2_2}). Le plomb est identifié par la réaction de la thiourée ou plus simplement (mais avec une sensibilité moindre) par l'anion chromique.

7. *Strontium(II)*.

Il faut s'efforcer d'éliminer au moins la majeure partie du calcium (par l'eau chaude) ainsi que le plomb.

Pour le strontium, on procède à une rapide désagrégation au carbonate de sodium, en solution dans l'eau (2—3 N) et à l'ébullition du résidu P_{2_2} . Après filtration, le résidu de carbonate S_{2_3} est traité par l'acide chlorhydrique N. Dans la solution filtrée (S_{2_4}), on cherche le strontium au moyen du rhodizonate de sodium. Le baryum (P_{2_4}) n'étant pratiquement pas attaqué ne perturbe pas. Quant au plomb, qui réagit de façon analogue, il est éliminé au préalable.

8. *Baryum(II)*.

Le résidu inattaqué par la solution de carbonate alcalin P_{2_4} , totalement débarrassé du strontium, est fondu avec le même sel dans un petit creuset de platine ou de nickel. Le produit est repris par l'eau bouillante puis filtré. On identifie le baryum sur le précipité (P_{2_5}) attaqué par l'acide chlorhydrique dilué (2N), par la réaction d'adsorption de l'anion permanganique (en rose) sur le précipité de sulfate SO_4Ba .

Précipitation du 3e groupe.

La solution filtrée pour séparer le 2e groupe (S_2), peut être immédiatement traitée en vue de la précipitation des xanthates insolubles en milieu acide.

Les conditions optimum de précipitation sont un milieu acide 2 à 3 N (acide chlorhydrique ou sulfurique). La précipitation se fait à chaud (douce ébullition). On introduit le xanthate solide ou en solution aqueuse très concentrée.

Le précipité de xanthates (P_3) est filtré à chaud, puis lavé à l'eau chaude acidifiée par l'acide chlorhydrique (0,1 N).

Séparation en deux sous-groupes.

On opère de la façon suivante: le précipité P_3 est introduit dans un bécher avec 10 cm³ de solution d'hydroxyde de sodium 5 N; on chauffe à légère ébullition que l'on maintient durant un minimum de 15 minutes. Avant de filtrer, on dilue la solution avec un égal volume d'eau distillée. Le précipité est lavé à l'eau chaude.

Ce précipité (P_{3_1}) contient les sulfures des éléments Cu, Bi, Re, Co et Ni, ainsi que Au, Rh, Pd, Os et Pt à l'état élémentaire, de même que Se et Te comme complexes élémentaires.

La solution (S_{3_1}) renferme les thiosels des éléments
Hg, As, Sb, Sn, (Au), Pt et Mo.

Analyse du sous-groupe 3a.

Le précipité de sulfures et de métaux (P_{3_1}) est traité par l'acide nitrique dilué (N), ce qui provoque le passage en solution (S_{3_2}) des cations des éléments Cu et Bi, tandis que les sulfures de rhénium, de cobalt et de nickel, de même que les métaux pulvérulents restent insolubles (P_{3_2}). On filtre. La solution (S_{3_2}) est examinée de la façon suivante:

9. Cuivre(II).

La recherche du cuivre est simple (S_{3_3}). On peut exécuter son identification spécifique avec l'acide rubéanique (tache vert foncé en milieu ammoniacal) ou avec le tétrathiocyanatomercurate(II) diammonique, en présence de cation Zn^{++} ; il n'y a pas à craindre de perturbation.

10. Bismuth(III).

La réaction de la thiourée peut être faite sans difficulté, le cuivre n'amenant pas de perturbation (S_{3_3}).

L'analyse du précipité insoluble dans l'acide nitrique (P_{3_2}) est beaucoup plus délicate du fait de la présence de quatre éléments du groupe du platine, très proches les uns des autres au point de vue chimique. Par attaque à l'acide chlorhydrique concentré 10 N, on fait passer en solution (S_{3_3}) les cations qui se trouvent comme sulfures, soit Re, Co et Ni, tandis que les éléments réduits restent insolubles (Au, Rh, Pd, Os et Pt) (P_{3_3}).

Ces métaux réduits (P_{3_3}) sont attaqués avec quelques gouttes d'eau régale que l'on évapore doucement à sec pour éviter la réduction des acidocomplexes; on redissout dans de l'acide chlorhydrique dilué (2 N) pour reprécipiter l'osmium et le platine comme chlorosmiate et chloroplatinate d'ammonium, par simple adjonction de chlorure d'ammonium (P_{3_4}). On sépare par centrifugation. Dans la solution S_{3_4} , on procède à une réduction à froid par le chlorhydrate ou le sulfate d'hydroxylamine. L'or précipite seul (ne pas chauffer et ne pas attendre trop longtemps, max. 1 h.).

11. Or(III).

La réaction du tétraméthyl-diamino-diphénylméthane est tout à fait satisfaisante; elle est effectuée après remise en solution de l'or par l'eau régale.

La solution filtrée pour séparer l'or est traitée par la diméthylglyoxime (milieu chlorhydrique, légèrement acide). Le palladium donne un précipité très net, jaune vif, que l'on filtre (P_{3_6}).

12. Palladium(II).

La recherche de ce cation est aisée. Le précipité de la diméthylglyoxime (en milieu chlorhydrique) est caractéristique. Le nickel ne donne aucune réaction en milieu acide.

13. Rhodium(III).

Le rhodium amène le plus de difficultés du fait qu'on ne dispose pas de réaction caractéristique de ses ions. Il est indispensable de le séparer de la solution quand bien même l'opération est longue. On réduit totalement par le zinc en milieu chlorhydrique (5 N environ); le cation Rh^{+++} donne le métal réduit qui est séparé par filtration. On désagrège avec l'hydrogénosulfate de potassium (désagrégation spécifique) pour effectuer la réaction du chlorure d'étain(II). Cette désagrégation se fait très rapidement dans un microcreuset de porcelaine. Le produit est dissous dans l'eau chaude.

Le précipité P_{3_4} de chlorosmiate et de chloroplatinate d'ammonium ne contient guère que ce dernier sel.

14. *Osmium(IV) et (VI)*.

Par acidulation d'une portion du précipité P_{34} par l'acide chlorhydrique, on obtient une attaque suffisante pour permettre la réaction de l'osmium avec le chlorhydrate de β -naphtylamine.

15. *Platine(IV)*.

S'il y a peu d'osmium, la recherche du platine est directe. Un peu de précipité P_{34} est mis en suspension dans l'eau. On ajoute quelques cristaux d'iode de sodium; il se forme l'iodoplatinate d'ammonium rouge brique que l'on reconnaît facilement (directement, à l'œil).

La solution chlorhydrique (10 N), S_{33} , contenant les ions des éléments Re, Co et Ni, peut être analysée sans séparation préalable.

16. *Rhénium(III)*.

On fait sur la solution S_{33} la réaction catalytique du chlorure d'étain(II) et de l'anion tellurique TeO_4^{2-} . Le rhénium donne un précipité noir de tellure élémentaire.

17. *Cobalt(II)*.

On utilise la solution S_{33} . La réaction du cyanate de potassium est valable dans beaucoup de cas. On peut faire une recherche précise sous le microscope, avec le tétrathio-cyanatomercurate(II) diammonique + cation Zn^{2+} , cette identification restant, en toutes circonstances, la meilleure.

18. *Nickel(II)*.

L'identification du nickel se fait sur la solution S_{33} . Toutes les réactions des dioximes peuvent être utilisées. La cyclohexanedione-dioxime donne la meilleure sensibilité ainsi qu'une spécificité totale. La diméthylglyoxime est également utilisable.

Analyse du sous-groupe 3b.

L'identification sûre des ions de ce groupe ne peut être faite sans séparations préalables, exécutées sur la solution S_{31} . On reprécipite tout d'abord les sulfures par acidification (ClH) nette de la solution. Le précipité filtré (P_{37}) contient aussi des éléments: un peu d'or, le sélénium et le tellure.

Après filtration pour éliminer la solution (S_{37}) contenant des sels ammoniacaux et du soufre colloïdal, on procède à une attaque par l'acide chlorhydrique concentré (10 N). Les sulfures d'antimoine et d'étain sont transformés en chlorures. Après chauffage léger pour éliminer l'hydrogène sulfuré et dilution avec un égal volume d'eau, on filtre. La solution S_{38} est examinée directement.

19. *Antimoine(III)*.

La méthyl-9 trihydroxy-2,3,7 fluorone-6 étant un réactif spécifique de l'antimoine, il n'y a pas de difficulté à rechercher les ions de cet élément. L'identification se fait à un p_{H} voisin de 3 à partir de la solution S_{33} dont il faut évidemment réduire notablement l'acidité (OHNa).

20. *Etain(II) ou (IV)*.

La caractérisation de l'étain est aisée, si l'antimoine est le seul élément accompagnant. On peut examiner la réaction de fluorescence ou détecter l'étain par la cacothéline; dans les deux cas, la solution S_{33} donne directement le milieu voulu.

Le résidu P_3 , insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré, contient les sulfures des éléments Hg, As, Pt et Mo ainsi que de l'or élémentaire, le sélénium et le tellure, plus ou moins à l'état de complexes.

Avec l'ammoniaque concentrée (7,5 N), on met en solution l'arsenic, le platine et le molybdène (S_3). Ces trois éléments sont recherchés sans séparation.

21. *Arsenic(III) et (V).*

Sur une portion de la solution S_3 , on détruit le thiosel par le peroxyde d'hydrogène sans excès. La recherche de l'arsenic se fait ensuite par réduction en hydrogène arsénié et identification de ce gaz au moyen du cation Hg^{++} .

22. *Platine(IV).*

Dans la plupart des cas, le platine est identifié dans le sous-groupe 3a; il peut être intéressant, cependant, de le détecter également dans le sous-groupe 3b. La réaction de l'acide rubéanique (en milieu acide) convient très bien à cette recherche.

23. *Molybdène(VI).*

La réaction du xanthate, très sensible, se fait en milieu chlorhydrique.

Le précipité P_3 contient le sulfure de mercure(II), de l'or, le sélénium et le tellure, les trois à l'état élémentaire.

On peut séparer l'or (redissolution de Hg, Se et Te dans un sulfure alcalin), mais ce n'est pas indispensable, s'il n'y en a pas de grandes quantités.

Le précipité est ensuite traité par le brome dans une solution d'hydroxyde de sodium (5 N). On chauffe jusqu'à ébullition ce qui provoque un précipité rouge de sélénium et d'oxyde de mercure (P_{310}). Le précipité est séparé par centrifugation, puis remis en solution, par attaque à l'acide nitrique dilué (N) à chaud.

24. *Sélénium.*

La solution nitrique contenant mercure et sélénium est réduite par le chlorure d'étain(II), le milieu étant acide. Il apparaît un précipité rouge de sélénium élémentaire.

25. *Mercure(II).*

S'il n'y a pas de sélénium, la solution réduite par l'étain(II) est alcalinisée par l'hydroxyde de sodium (N). Le mercure précipite alors en noir.

Si l'on a trouvé le sélénium, il faut rechercher le mercure par la catalyse d'oxydation de la lame d'aluminium.

26. *Tellure.*

La solution S_{310} ne contient que le tellure et un peu de mercure. Elle est acidulée par l'acide chlorhydrique (3 N); on ajoute quelques cristaux d'hypophosphite de sodium. Le tellure se remarque par un précipité noir de l'élément.

Précipitation du 4e groupe.

La solution séparée du précipité de xanthate (S_3) contient un certain nombre d'ions et un excès de réactif. Elle est acide (ClH). Par traitement à l'hydroxyde de potassium (milieu nettement alcalin), le xanthate se transforme en sulfure qui réagit à son tour avec les cations de la solution. L'opération se fait par chauffage à la plaque chauffante, à légère ébullition, durant 15 minutes au minimum. On obtient ainsi un précipité de sulfure et d'hydroxydes P_4 séparé par filtration.

Le groupe 4 contient les éléments

Cd, Ge, Fe, Cr, U, Terres rares, Ce, Y, Ti, Th, Tl^{+3} , Sc, In, Mn et Mg.

On redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique (5 N) et l'on chasse l'hydrogène sulfuré par chauffage modéré.

On précipite ensuite le sous-groupe de l'ammoniaque par ce réactif (3-4 N), en présence de chlorure d'ammonium, pour éviter de précipiter certains hydroxydes (Cd, Mn, Mg).

On filtre les hydroxydes et hydrates d'oxydes (P_{4_1}), soit les éléments

Ge, Fe, Cr, U, Terres rares, Ce, Y, Ti, Th, Sc et In.

27. Uranium(VI).

L'uranium est immédiatement séparé, car nous ne possédons pas de réactif de ce cation qui permette de le distinguer du fer. Les sels d'uranyle ainsi que l'hydroxyde se dissolvent immédiatement dans le carbonate d'ammonium, en formant un complexe soluble.

On obtient donc une solution S_{4_3} dans laquelle il est facile de déceler l'uranium par un réactif quelconque, l'hexacyanoferrate tétrapotassique par exemple.

Les hydroxydes et hydrates d'oxydes résiduels, P_{4_2} , sont attaqués par l'acide fluorhydrique. Tandis que les ions des éléments Ge, Fe, Cr, Ti et In passent en solution (S_{4_3}), les hydrates d'oxydes des terres rares, de l'yttrium, du thorium et du scandium ne sont pas attaqués (P_{4_3}).

Ce résidu insoluble est dissous dans l'acide chlorhydrique (3 N). Une précipitation à l'acide oxalique sépare les terres rares, l'yttrium et le thorium (P_{4_4}), tandis que le scandium passe comme oxalatocomplexe soluble (S_{4_4}).

28. Scandium(III).

Dans la solution S_{4_4} , on peut identifier le scandium par la solution de cochenille.

Les oxalates insolubles P_{4_4} sont décomposés par légère calcination. Le résidu d'oxydes est remis en solution par l'acide chlorhydrique.

C'est dans cette solution que l'on peut identifier quelques groupes d'ions et quelques cations dont on possède un réactif spécifique.

29. Terres cériques.

Une identification sous le microscope avec l'acide succinique est tout à fait spécifique dans les conditions de ce sous-groupe.

30. Terres yttriques.

De même, l'acide lactique permet de reconnaître sans équivoque ces quelques terres rares.

31. Lanthane(III).

Une réaction spécifique, mais peu sensible, est à notre disposition: précipitation d'un sel basique de lanthane (CH_3CO_2') avec adsorption en bleu d'iode élémentaire.

32. Cérium(III).

Le caractère particulier de cet élément rend possible une recherche sensible et parfaitement spécifique. Après oxydation au dioxyde de plomb, le cérium(IV) se reconnaît à la réaction de la *p*-phénétidine.

33. Europium(III).

C'est à une valence inférieure (Eu^{2+}), au contraire, que l'on doit la réaction spécifique de la cacothéline (zinc comme réducteur).

34. *Thorium(IV)*.

Toujours sur la même solution, l'iodate de potassium fonctionne comme un réactif spécifique.

La solution fluorhydrique, S_{4_3} , contenant Ge, Fe, Cr, Ti et In est traitée par l'hydroxyde de sodium pour obtenir un milieu nettement alcalin; on oxyde alors, à chaud, par le bioxyde de sodium solide. Il précipite les hydroxydes des éléments Fe et In (P_{4_5}) que l'on sépare des sels solubles des anions GeO_3'' , CrO_4'' , TiO_3'' (S_{4_5}); l'indium passe un peu en solution également, mais il ne sera recherché que sur le précipité P_{4_5} .

La solution S_{4_5} est examinée en vue de l'identification des 3 éléments suivants:

35. *Germanium(IV)*.

Deux réactions peuvent être faites avec succès: la réaction du mannitol et de la phénolphtaléine, la réaction de la quinalizarine (tétrahydroxy-1,2,5,8 anthraquinone).

36. *Chrome(VI)*.

Entre plusieurs réactions spécifiques de l'anion chromique, nous donnons la préférence à celle du peroxyde d'hydrogène formant l'anion perchromique bleu.

37. *Titane(IV)*.

Etant donné la présence du chrome, deux réactifs sont exclus parmi les plus intéressants: l'acide chromotropique et le peroxyde d'hydrogène, les perturbations étant trop importantes.

Il est plus simple de séparer le titane par précipitation induite avec l'arséniate de zirconium, précipitation tout à fait sélective (Zr et Ti); après centrifugation et filtration, on effectue une recherche au moyen du peroxyde d'hydrogène, avec une excellente sensibilité.

Le précipité P_{4_5} est dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué (3 N), puis examiné sans séparation préalable.

38. *Fer(III)*.

Les réactifs pour le fer ne manquent pas et sont parfaitement spécifiques dans le cas de l'analyse. Nous recommandons: acide sulfo-5 salicylique (Fe^{+++}), α, α' -bipyridyle (Fe^{2+}), après réduction à l'hydroxylamine ou encore: *o*-phénanthroline (Fe^{2+}), après réduction également.

39. *Indium(III)*.

L'indium est recherché par sa réaction avec l'alizarine, en prenant soin, évidemment, de masquer le fer(III) par l'anion fluorhydrique.

La solution ammoniacale, résultant de la première subdivision (S_{4_1}) contient les ammines solubles et les cations non précipités.

40. *Cadmium(II)*.

La réaction spécifique du cation peut être faite directement sur la solution acidulée par l'acide acétique.

41. *Thallium(III)*.

Les différents traitements opérés sur les solutions contenant le thallium(III) ne l'ont pas réduit. On acidifie la solution pour la réduire par l'anion I' , ce qui provoque en même temps la formation d'iodure, ITl , jaune, facilement perceptible. On peut encore séparer le précipité par centrifugation et détecter le thallium par la réaction de l'acide phosphomolybdique et l'acide bromhydrique. L'iodure de thallium(I), malgré sa faible solubilité, réagit, cependant beaucoup plus lentement; la réaction n'en est pas moins probante.

42. *Manganèse(II)*.

La recherche de cet élément peut se faire de plusieurs manières, sans difficulté. La plus simple est d'oxyder le cation Mn^{++} en anion MnO_4^- par le peroxydisulfate de potassium en présence de cation Ag^+ . La solution de l'analyse est acidifiée par l'acide sulfurique (5 N).

43. *Magnésium(II)*.

Les réactifs d'adsorption sont spécialement recommandés, en particulier, le *p*-nitrobenzénazo-résorcinol (magnésion).

Analyse du 5e groupe.

Ce groupe (S_4) est formé des ions non précipités par les réactifs généraux ClH , SO_4H_2 , xanthate de potassium, hydroxyde de potassium.

Il contient aussi le cation Ca^{++} et les cations alcalins. Le calcium n'est pas recherché à cet endroit, ne se trouvant qu'en faible quantité. Les éléments alcalins forment un groupe particulier, le groupe 6.

Le 5e groupe contient encore des anions d'éléments amphotères qui sont décelés, à l'exception de l'indium qui se trouve à l'état de traces :

Ru, Os, Ir, V, Al, Be, Ga et Zn.

La solution S_4 est acidulée par l'acide chlorhydrique (3 N). Puis on précipite par l'hydroxyde d'ammonium (3 N) quelques hydroxydes que l'on filtre.

Le précipité P_{S_1} contient $(OH)_3Al$, $(OH)_2Be$, $(OH)_3Ga$ et $(OH)_3In$, en très petite quantité.

Il n'est pas possible, à l'heure actuelle, de déceler l'aluminium en présence de gallium et réciproquement. Ce cas particulier sortant du cadre de nos recherches, nous nous sommes contentés d'indiquer un réactif sélectif des deux cations Al^{+++} et Ga^{+++} .

44. et 45. *Aluminium(III) et Gallium(III)*.

Deux réactions se valent: la formation d'un alun de césium avec le chlorure de césium et l'hydrogénosulfate de potassium; la forme des cristaux (cubiques) permet une détermination sûre; la réaction de l'alizarine-sulfonate-3 de sodium.

46. *Béryllium(II)*.

L'acétylacétone étant un réactif spécifique (au microscope, car c'est la forme cristalline qui permet une identification spécifique), il n'est pas nécessaire de séparer le béryllium.

47. *Indium(III)*.

On ne recherchera vraisemblablement pas l'indium à cette place, mais auparavant, dans le groupe 4. On peut, cependant, le déceler par la réaction avec l'hexaméthylène-tétramine et le thiocyanate de potassium.

La solution ammoniacale S_{5_1} contient un certain nombre d'éléments qu'il est difficile de séparer en sous-groupes. Etant donné les possibilités qu'offrent certains réactifs, on peut effectuer une recherche précise et rapide de chacun d'eux en présence de tous les autres.

48. *Ruthénium.*

L'acide rubéanique se trouve être un réactif spécifique du ruthénium dans le cas de notre méthode d'analyse.

49. *Osmium(IV).*

La réaction très typique de la thiourée peut être faite sur la solution, sans séparation aucune.

50. *Iridium(IV).*

Il n'est pas nécessaire, non plus, de séparer l'iridium pour effectuer sa recherche. Les cations du même sous-groupe ne perturbent pas l'essai à l'acide sulfurique + acide nitrique, donnant une coloration bleue.

51. *Vanadium(IV).*

La précipitation par le xanthate de potassium réduit immédiatement le vanadium à l'état tétravalent, semble-t-il. Les opérations effectuées, dans la suite, ne le réoxydent pas. Il est donc possible de faire directement, sur la solution, la recherche du vanadium par le chlorure de fer(III) et la diméthylglyoxime.

52. *Zinc(II).*

On décèle enfin ce cation au moyen d'une réaction spécifique avec l'anion tétrathiocyanatomercurique(II), soit en présence de cation Co^{++} (précipité bleu), soit en présence de cation Cu^{++} (précipité violet).

Analyse du groupe 6.

Ce groupe contient tous les ions des éléments alcalins. *Il est de beaucoup préférable d'en faire la recherche indépendamment de l'étude systématique des autres cations.*

Le spectroscope rend, généralement, le meilleur service.

Dans le cas d'une analyse chimique où tous les éléments sont en présence simultanée, il faut procéder à des recherches très délicates et longues, voire même impossibles lorsque les ions sont en proportions trop différentes les unes des autres:

On procède tout d'abord à une précipitation générale, à partir d'une solution chlorhydrique, nitrique, sulfurique ou perchlorique, d'un grand nombre de cations, en faisant agir l'hydroxyde d'ammonium et le carbonate d'ammonium. On filtre.

Les cations alcalins sont en solution, avec un certain nombre d'ammines



et de complexes solubles (O_2U^{++}).

Pour éliminer ces derniers ions, le plus simple est de terminer par une précipitation au sulfure d'ammonium, suivie d'une filtration.

Il faut encore éliminer le cation NH_4^+ par évaporation de la solution acide (ClH) et calcination modérée à 400—500°. Le résidu sec est dissous dans l'eau, filtré. La solution aqueuse est acidulée par l'acide chlorhydrique puis évaporée à sec pour avoir les chlorures alcalins anhydres.

Par traitement à l'alcool éthylique absolu, on sépare, en solution, les chlorures de lithium et de césium (S_{6_2}) alors que le résidu (P_{6_2}) insoluble, contient les chlorures de sodium, de potassium et de rubidium.

Le résidu P_{6_2} est mis en solution dans un peu d'eau pour procéder à la recherche des trois cations sans séparation préalable, pour autant que l'on soit devant un mélange en proportions assez égales.

53. *Sodium(I)*.

Le seul réactif spécifiquement bon, dans ce sous-groupe, est l'acétate d'uranyle et de zinc. Le cation potassium, seul, réduit la sensibilité d'une façon appréciable.

54. *Potassium(I)*.

La réaction de l'hexanitrocobaltate(II) de plomb et de sodium est spécifique et de bonne sensibilité.

55. *Rubidium(I)*.

Le bromure d'argent et le bromure d'or(III) permettent une recherche assez sensible; les cations Na^+ et K^+ ne la diminuent que peu.

La solution alcoolique, S_{6_3} , est évaporée à sec; puis on dissout les chlorures de lithium et de césium dans l'eau pour les identifier, l'un en présence de l'autre.

56. *Lithium(I)*.

L'identification au moyen de l'anion PO_4''' est satisfaisante.

57. *Césium(I)*.

Nous proposons la réaction de l'hexacyanoferrate(II) tétrapotassique + acétate de plomb, assez sensible, les cations alcalins ne perturbant pas.

Il faut indiquer ici l'essai préliminaire à exécuter pour la recherche du cation ammonium que l'on effectue sur la solution primitive, uniquement.

58. *Ammonium: NH_4^+* .

Beaucoup de réactifs sont utilisables avec sécurité. Le plus simple est de déplacer le cation NH_4^+ par une base forte (OHK ou $OHNa$) et d'identifier le gaz ammoniac par un papier indicateur ou par la réaction catalytique du sulfate de manganèse(II) + nitrate d'argent + benzidine.

Il est évident que les amines volatiles donnent la même réaction.

Les anions perturbateurs.

Nous avons fait quelques essais d'orientation qui nous ont permis d'entrevoir une solution aisée de ce problème en ayant recours, tout particulièrement, à la séparation de l'anion phosphorique par les cations Zr^{+++} ou Pb^{++} ; on peut même supprimer cette élimination.

L'élimination de l'anion phosphorique peut se faire après le 2^e groupe, mais elle se complique du fait de la précipitation d'autres anions (AsO_4''' , MoO_4'' en particulier).

Ce procédé n'est pas à rejeter; mais il nécessite une étude particulière de l'analyse de quelques ions.

On peut encore éliminer l'anion phosphorique après le 3^e groupe. Après filtration des xanthates on procède à la précipitation par le cation Pb^{++} en milieu de p_H voisin de 4. Il faut un excès de cation plomb pour précipiter l'anion PO_4''' aussi bien que l'excès d'anion

xanthique. Après filtration, le plomb en excès est précipité par l'acide sulfurique dilué. Puis, on introduit le xanthate de potassium, on fait bouillir et on alcalinise nettement par l'hydroxyde de potassium en vue de transformer les xanthates en sulfures, pour procéder à la précipitation du groupe 4.

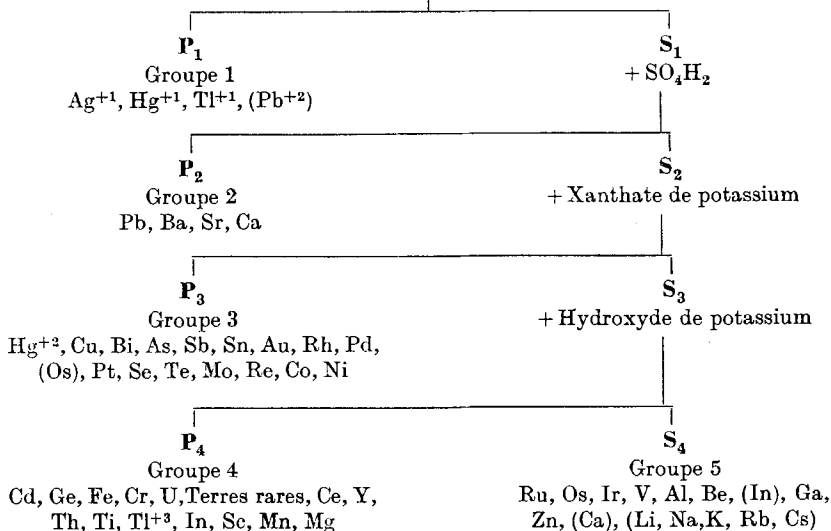
Ce procédé nécessite encore une mise au point de façon à le rendre sûr, pratique et rapide.

L'anion oxalique peut toujours être éliminé par calcination.

Séparation des groupes.

Solution à analyser

+ ClH



Passent en désagrégation: W, Nb, Ta, Zr, Hf

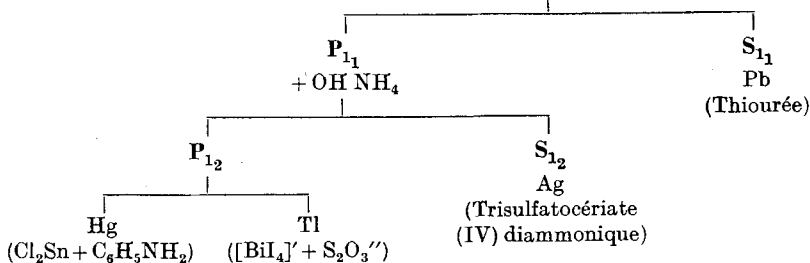
Essai préliminaire: NH_4^+ , PO_4^{3-}

Solution spéciale: Groupe 6: Li, Na, K, Rb, Cs

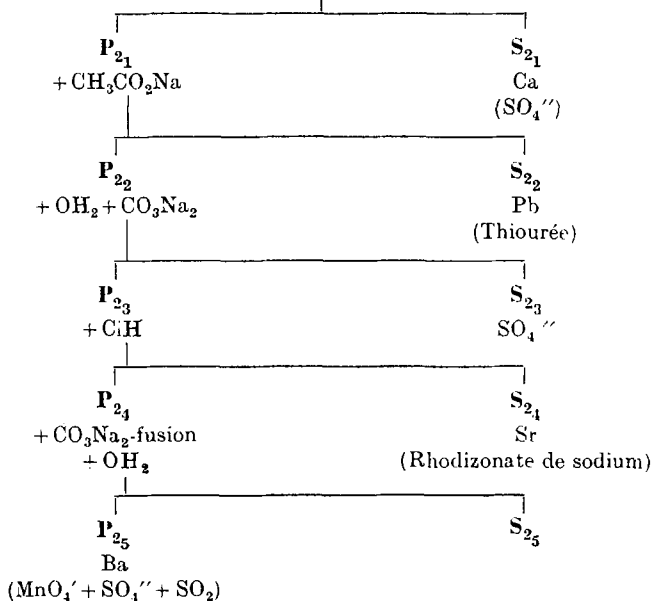
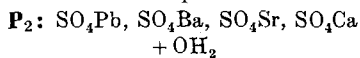
Groupe 1.

P_1 : ClAg, Cl_2Hg_2 , ClTl, (Cl_2Pb)

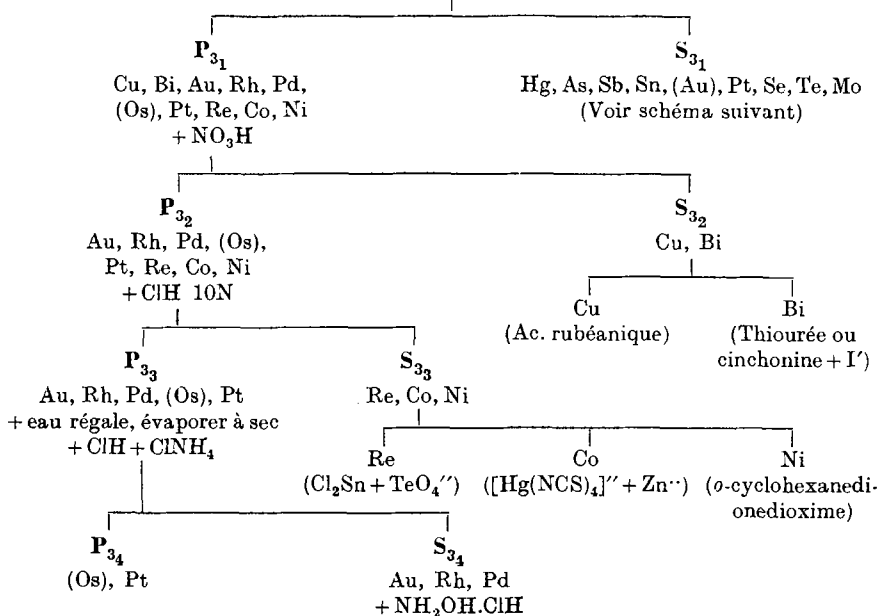
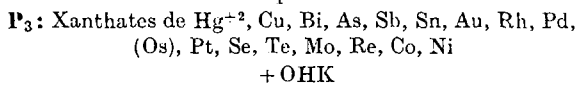
+ OH_2



Groupe 2.



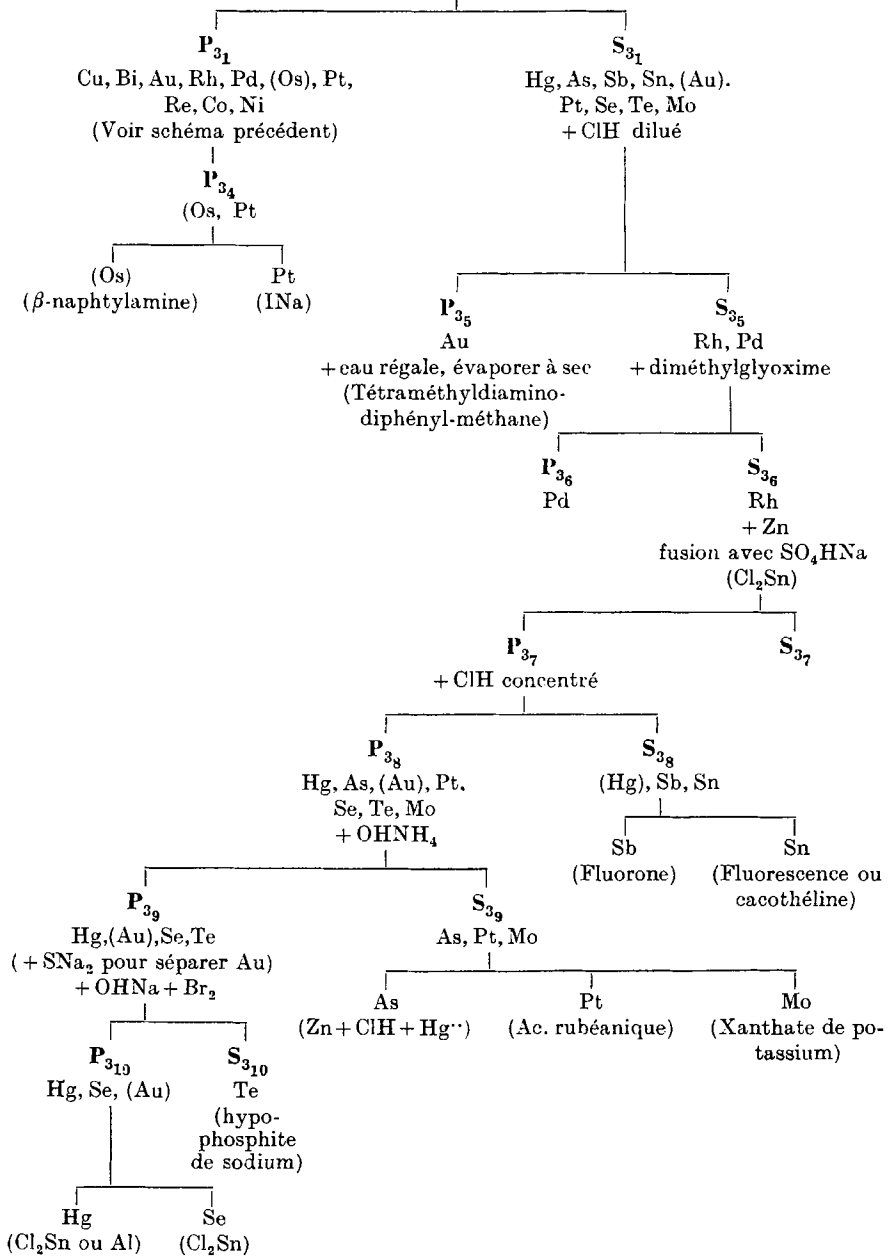
Groupe 3.



Groupe 3 (suite).

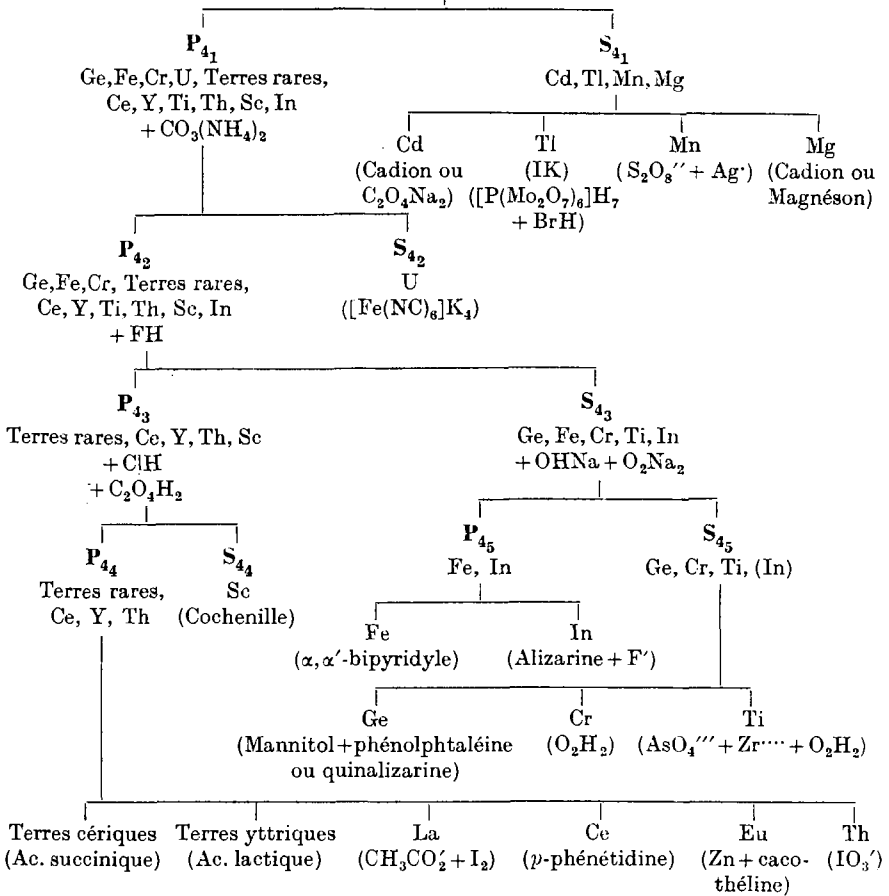
P₃: Xanthates de Hg⁺², Cu, Bi, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd,
(Os), Pt, Se, Te, Mo, Re, Co, Ni

+ OHK



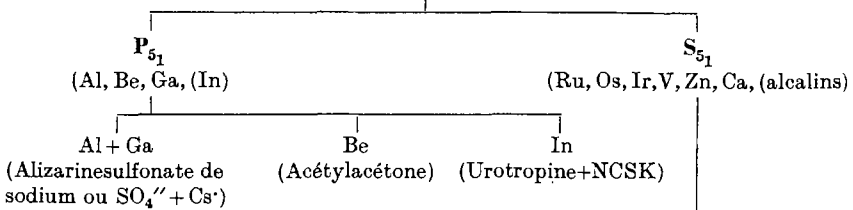
Groupe 4.

P₄: Cd, Ge, Fe, Cr, U, Terres rares, Ce, Y, Ti, Th, Tl⁺³, Sc, In, Mn, Mg
 + ClH
 + OHNH₄ + ClNH₄

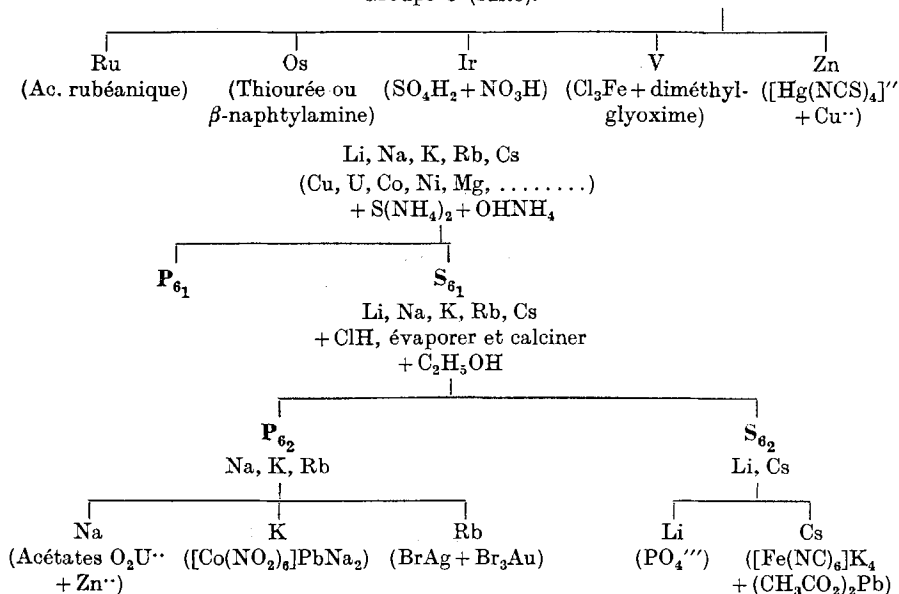


Groupe 5.

S₄: Ru, Os, Ir, V, Al, Be, (In), Ga, Zn, (Ca), (alcalins)
 + ClH
 + OHNH₄



Groupe 5 (suite).



Genève, Laboratoire de Chimie analytique et de Microchimie.

204. Steroide und Sexualhormone.

(119. Mitteilung).

Androstan-triol-(3β, 16α, 17α)

von L. Ruzicka, V. Prelog und P. Wieland.

(30. X. 45.)

*H. Hirschmann*¹⁾ hat aus dem Harn eines Knaben mit Nebennieren-Krebs grössere Mengen eines Δ⁵-Androsten-triols-(3β, 16, 17) isoliert. *G. F. Marrian* und *G. C. Butler*²⁾ konnten dann zeigen, dass dieselbe Verbindung auch im Harn gesunder Männer und Frauen vorkommt, dass es sich also um ein normales Stoffwechselprodukt handelt. Schon *Hirschmann* hat die Möglichkeit diskutiert, dass das Δ⁵-Androsten-triol-(3β, 16, 17) auf einem ähnlichen Wege aus Δ⁵-Androsten-ol-(3β)-on-(17) (Trans-dehydro-androsteron) entsteht, auf dem in vivo aus dem Oestron das Oestriol (Δ^{1, 3, 5}-Oestratrien-triol-(3, 16, 17)) gebildet wird³⁾. In diesem Falle könnte man erwarten, dass das

¹⁾ J. Biol. Chem. **150**, 363 (1943).

²⁾ Nature **154**, 19 (1944); Biochem. J. **38**, 322 (1944).

³⁾ *W. H. Pearlman* und *G. Pincus*, J. Biol. Chem. **147**, 379 (1943).