

10) Nachweis mit fuchsinschwefliger Säure.

Die unter 2) verwendete fuchsinschweflige Säure wird mit Natronlauge auf einen p_H -Wert von 5,5 eingestellt. Man legt das Probematerial während 12 Stunden ein und verfährt nach 3).

11) Nachweis mit alkalischer Auratlösung.

450 cm³ 0,1-n. NaOH, 60 cm³ gesättigte Calciumhydroxydlösung und 5 cm³ 1,0-proz. Gold(III)-chloridlösung werden zum Sieden erhitzt und das Prüfmaterial während 5—7 Minuten eingelegt. In den meisten Fällen schlägt sich das Gold mit grauschwarzer Farbe nieder.

Für die Überlassung von verschiedenen Hydrazinen bin ich der J. R. Geigy A.G. in Basel zu Dank verpflichtet.

Chemisches Laboratorium der
Société de la Viscose Suisse, Emmenbrücke.

34. Etude critique des réactifs des cations.

14. Réactifs des cations de l'uranium

par P. Wenger et R. Duckert

(Collaboratrice Mlle Y. Rusconi).

(25 I 45)

Faisant suite à nos précédentes études¹⁾, nous donnons le résultat de nos recherches sur l'uranium. Le choix des réactifs que nous présentons a été effectué en nous inspirant des mêmes principes critiques que précédemment. La liste des réactifs établie par la «Commission des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux» (Premier Rapport) nous a servi de base, de même que la bibliographie de 1937 à 1943.

Nous n'avons pris en considération que le cation uranyle O_2U^{++} , estimant que le cation tétravalent n'était pas d'un très grand intérêt analytique.

1. *Réactifs du cation uranyle dont nous ne recommandons pas l'emploi.*

Nous énumérons ci-dessous la série des réactifs que nous avons écartés au cours de nos recherches; ils sont répartis en groupes d'après leurs défauts les plus caractéristiques.

¹⁾ 13e étude, Helv. **28**, 274 (1945); 12e étude, Helv. **27**, 1839 (1944).

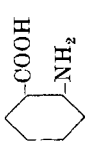
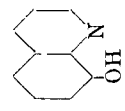
N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop gênés	Réagissent avec les ions du même groupe (Fe ⁺⁺⁺ , Al ⁺⁺⁺ , terres rares....)	Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt
O ₂ U ^{..} 1*)	Nitrate de thallium(I)	<i>H. Behrens</i>			+	+
O ₂ U ^{..} 2	Acétate de sodium	<i>Behrens-Kley</i>			+	
O ₂ U ^{..} 3	Acétate de sodium + acétate de zinc	<i>E. M. Chamot et C. W. Mason</i>	+		+	
O ₂ U ^{..} 6	Acide oxalique (oxalate de potassium)	<i>E. M. Chamot et C. W. Mason</i>			+	
O ₂ U ^{..} 7	Acide α -quinaldique	<i>P. Ráy et M. K. Bose</i>	+			
O ₂ U ^{..} 8	<i>p</i> -Diméthylaminobenzène-azobenzène- <i>p</i> -sulfonate de sodium (méthylorange)	<i>M. E. Pozzi-Escot</i>		+		
O ₂ U ^{..} 11	Peroxyde d'hydrogène	<i>Th. Fairley</i>	+		+	
O ₂ U ^{..} 13	Zinc	<i>H. D. Buell</i>	+		+	
O ₂ U ^{..} 16	Teinture d'aleanna (aleannine)	<i>J. Formánek</i>	+	+		
O ₂ U ^{..} 17	Ethylènediamine	<i>J. A. Siemssen</i>		+		
O ₂ U ^{..} 18	Nitroso-1-naphtol-2	<i>F. Feigl et R. Stern</i>			+	
O ₂ U ^{..} 19	Dithiocarbamate d'ammonium	<i>W. Parri</i>	+	+		
O ₂ U ^{..} 20	<i>sym</i> -Diphénylthiocarbazide	<i>W. Parri</i>	+	+		
O ₂ U ^{..} 21	Amines aliphatiques	<i>E. J. Fischer</i>		+	+	
O ₂ U ^{..} 23	Nitrosophénylhydroxylamine (cupferion)	<i>A. Martini</i>			+	+
O ₂ U ^{..} 24	Acide dihydroxy-2,4-benzoïque (acide β -résorcylique)	<i>P. N. Das-Gupta</i>			+	
O ₂ U ^{..} 25	Acide gallique	<i>P. N. Das-Gupta</i>		+	+	
O ₂ U ^{..} 26	Acide digallique (ou tannin)	<i>P. N. Das-Gupta</i>		+	+	
O ₂ U ^{..} 27	Alizarinesulfonate-3 de sodium	<i>F. G. Germuth et C. Mitchell</i>	+	+	+	

*) Ces numéros ont été adoptés dans le « Premier Rapport » de la « Commission des Réactifs » (1938).

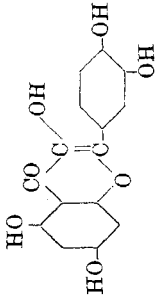
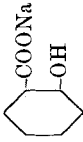
N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réagissent avec les ions du même groupe (Fe ⁺⁺⁺ , Al ⁺⁺⁺ , terres rares.....)	Réactifs utilisables, mais de moindre intérêt
O ₂ U ^{..} 35	Papier de curcuma	<i>C. Zimmermann</i>		+		
O ₂ U ^{..} 37	Alizarine	<i>F. Feigl et R. Stern</i>			+	
O ₂ U ^{..} 38	Cochenille	<i>G. Denigès</i>			+	+
O ₂ U ^{..} 39	Aurintricarboxylate d'ammonium (aluminon)	<i>J. H. Yoe</i>			+	
O ₂ U ^{..} 43	α - ou β -Naphthoquinoline + thiocyanate d'ammonium	<i>R. Berg et O. Warm</i>			+	
O ₂ U ^{..} 45*)	Mercaptoazoles	<i>M. Kuraš</i>	+		+	
O ₂ U ^{..} 46	Isonitroso-N-phényl-3-pyrazolone	<i>V. Hovorka et V. Šykora</i>			+	
O ₂ U ^{..} 47	β -Isatoxime	<i>V. Hovorka et V. Šykora</i>			+	
O ₂ U ^{..} 48	Acridine + thiocyanate d'ammonium	<i>A. Langer</i>			+	
O ₂ U ^{..} 51	Benzopurpurine 4B	<i>E. A. Kocsis</i>	+		+	
O ₂ U ^{..} 52	Bleu de bromophénol	<i>E. A. Kocsis</i>			+	

*) Les réactifs n° 45 à 52 ne figurent pas dans le Rapport de la Commission des Réactifs.

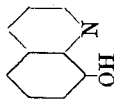
2. Réactifs du cation uranyle dont nous recommandons l'emploi.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	Spécificité
Cation O₂U⁺⁺						
1. Microscope (M).						
O ₂ U ⁺⁺ 44	Acide amino-2-benzôïque (acide anthranilique)	1	III* 60°—80° ↓ w	0,33[M] ^{0,01} 10 ^{-4,48}	1:3 × 10 ⁴ 10 ^{-4,48}	n. ○ et n. * : Ag, Hg ⁺⁺ , Pb, Cd, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Mo, Al, Cr, Ce ⁺⁺⁺ , terres rares, Y, Ti, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, alcalino-terreux, alcalins Sensibilité diminuée par : Hg ₂ ⁺⁺ , Cu, Bi, As, Sn, Se, Te, W, V, Nb, Ta, Fe ⁺⁺⁺ , Ce ⁺⁺⁺ , Zr * : Sb ⁺⁺⁺ , Sb ⁺⁺⁺⁺ , F ⁺ , PO ₄ ^{'''} , hydroxyacides aliphatiques
						
	Acide amino-2-benzôïque solide					
2. Godet (A).						
O ₂ U ⁺⁺ 22	Hydroxy-8-quinoléine (oxine)	2—3	III—IV (HONH ₄) 20° ↓ □ r/br	3[A] ^{0,03} 1:10 ⁴ 10 ⁻⁴		n. ○ ou n. * : Ag, Hg, Pb, Cd, Sn, Au, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, Al, Cr, Ce ⁺⁺⁺ , terres rares, Y, Ti, Zr, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, alcalino-terreux, alcalins Sensibilité diminuée par : Cu, Bi, As, Sb ⁺⁺⁺ , Rh, Pd, V, Nb, Ta, Th ○ et * : Sb ⁺⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺ , Ce ⁺⁺⁺ * : F ⁺ , PO ₄ ^{'''} , hydroxyacides aliphatiques
						
	Sol. à 5 % dans C ₂ H ₅ OH					

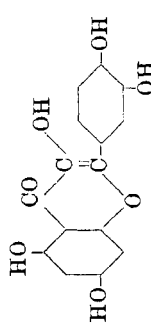
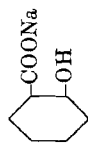
*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de perception)	Limite de dilution	Spécificité
2. Godet (A).						
O ₂ U...50	<i>Pentahydroxy-3,5,7,3',4'-flavone (quercétine)</i>  Sol. de quercétine à 0,2% dans C₂H₅OH	4	II (NO₃H)*) 20° □ r/br	3[A] ^{10,03}	1:10 ⁴ 10 ⁻⁴	n. O et n. * : Ag, Hg, Pb, Cd, As..., Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, Ta, Al, Cr, Ce..., terres rares, Y, Zr, Th, Be, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, alcalino-terreux, alcalins Sensibilité diminuée par : Cu, Bi, As..., Sb, V, Nb, Ce..., Tl..., Mg O et * : Fe..., Fe..., Ti * : F', PO₄'', NC', hydroxyacides aliphatiques
O ₂ U...36	<i>Hydroxy-2-benzoate de sodium (salicylate de sodium)</i>  Sol. saturée dans H₂O	5—6	III (CH₃CO₂Na) 20° □ or	5[A] ^{10,03}	1:6 × 10 ³ 10 ^{-3,78}	n. O ou n. * : Ag, Hg..., Pb, Cd, Au, Rh, Ir, Pt, Te, Mo, W, Ce..., terres rares, Th, Tl, Zn, Mn, Co, Ni, alcalino-terreux, alcalins Sensibilité diminuée par : Hg..., Cu, Bi, As, Sn, Pd, Se, V, Nb, Ta, Al, Cr, Y, Zr, Be O et * : Sb..., Sb..., Fe..., Fe..., Ce..., Ti... * : F', PO₄'', NC', hydroxyacides aliphatiques

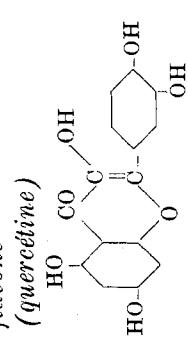
*) Voir les signes conventionnels et les abréviations à la fin de l'article.

N°	Réactifs	Bibliographie	Carac- téristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de percep- tibilité)	Limite de dilution	Spécificité
2. Godet (A).						
O ₂ U·12	<i>Hexacyanoferrate(II) tétrapotas- sique</i> (ferrocyanure de potassium) [Fe(NC) ₆]K ₄ Sol. à 5 % dans H ₂ O	7—11	II—III* 20° ↓ □ br.	[A] ^{0,03}	1:3 × 10 ⁴ 10 ^{-4,48}	n. O ou n. * : Ag, Hg ₂ ⁺ , Pb, Bi, Cd, Sb ⁺⁺⁺ , Sn ⁺⁺ , Au, Pd, Ir, Pt, Se, Te, W, Ta, Al, Cr, Ce, terres rares, Y, Zr, Th, Be, Ti, Zn, Mn, Ni, alcalino-ter- reux, alcalins Sensibilité diminuée par: Hg ⁺⁺ , As ⁺⁺⁺ , As ⁺⁺⁺ , Sb ⁺⁺⁺ , Sn ⁺⁺⁺ , Rh, V ⁺⁺⁺ , Nb ⁺⁺⁺ , Co O et * : Cu ⁺⁺ , Fe ⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺ , Ti ⁺⁺⁺ , MoO ₄ ⁺⁺ , * : F ⁻ , PO ₄ ⁻⁻⁻ , NC ⁻ , hydro- xyacides aliphatiques
3. Touche sur papier filtre (B).						
O ₂ U·22	<i>Hydroxy-8-quinoléine</i> (oxine)  Sol. à 5 % dans C ₂ H ₅ OH	2—3	III—IV (HONH ₄) 20° □ r/br	3[B] ^{0,03}	1:10 ⁴ 10 ⁻⁴	Voir plus haut

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

N°	Réactifs	Bibliographie	Carac- téristiques de la réaction	Sensibilité (Limite de percep- tibilité)	Limite de dilution	Spécificité
3. Touche sur papier filtre (B).						
O ₂ U...50	<i>Pentahydroxy-3, 5, 7, 3', 4'- flavone</i> (quercétine)  Sol. de quercétine à 0,2 % dans C₂H₅OH	4	II (NO ₃ H)* 20° ☐ r / br	1[B] ^{0,03}	1:3 × 10 ⁴ 10 ^{-4,48}	Voir plus haut
O ₂ U...36	<i>Hydroxy-2-benzoate de sodium</i> (salicylate de sodium)  Sol. saturée dans H₂O	5—6	III (CH ₃ CO ₂ Na) 20° ☐ or	10[B] ^{0,03}	1:3 × 10 ³ 10 ^{-3,48}	Voir plus haut

*) 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
3. Touche sur papier filtre (B).						
O ₂ U...12	<i>Hexacyanoferrate(II) tétrapotassique</i> (ferrocyanure de potassium) [Fe(CN)₆]K₄ Sol. à 5 % dans H₂O	7—11	II—III*) 20° ↓ □ br	I[B] ^{0,03}	1:3 × 10⁴ 10^{-4,48}	Voir plus haut
4. Micro- et macro-épreuves (C et D).						
O ₂ U...50	<i>Pentahydroxy-3,5,7,3',4'-flavone</i> (quercétine)  Sol. de quercétine à 0,2 % dans C₂H₅OH	4	II (NO₃H) 20° □ r/hr	5[D] ⁵	1:10⁶ 10⁻⁶	Voir plus haut

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

ABRÉVIATIONS.

A: godet	I: fortement acide
B: papier filtre	II: acide
C: micro-éprouvette	III: neutre
D: macro-éprouvette	IV: alcalin
M: microscope	V: fortement alcalin
	20°: température à laquelle 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]^{0,03} (symbole de Feigl) = sur la plaque de touche, on peut distinguer 0,3 γ (μg) de l'élément dans un volume de 0,03 ml (cm³)

1:10⁵ ou 10⁻⁵ = limite de dilution.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1) N. G. Fessenko, Zavodskaya Lab. (Betriebs-Lab.) **10**, 491 (1941); C. **1943**, I, 65.
- 2) R. Berg, J. pr. [2] **115**, 178 (1927).
- 3) F. Hecht et W. Reich-Rohrwig, M. **53/54**, 596 (1929).
- 4) E. A. Kocsis, Mikroch. **25**, 13 (1938).
- 5) Müller, Ch. Z. **43**, 739 (1919).
- 6) G. Canneri et L. Fernandes, G. **54**, 770 (1924).
- 7) I. A. Atanasiu, Bul. chim. Soc. romana stiinte **30**, 77 (1927); C. **1928**, II, 1239; Abstr. **1928**, 2901.
- 8) F. Feigl et R. Stern, Z. anal. Ch. **60**, 39 (1921).
- 9) F. Feigl, Koll.-Z. **35**, 344 (1924); C. **1925**, I, 2099; Abstr. **1925**, 1233.
- 10) N. A. Tananaeff et G. A. Pantschenko, Z. anorg. Ch. **150**, 163 (1925).
- 11) W. Fischer, W. Dietz, K. Brünger et H. Grieneisen, Z. angew. Ch. **49**, 727 (1936).

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