

6. Wasserstoffperoxyd hemmt die durch ungesättigtes Fett vermittelte Carotinoxydation.

7. Ungesättigte Fette bzw. Fettsäuren sind in Gegenwart des Enzyms auch bei der Oxydation von Guajakharz wirksam. Mit Fettsäuren (Leinölsäure) wird eine in der Zeiteinheit intensivere Blaufärbung erreicht als mit Fett (Leinöl).

8. Mit Natriumcyanid wurde in den meisten Versuchen keine, in einigen eine Verzögerung der Carotinentfärbung festgestellt. Eben-
sowenig erscheint die Oxydation von Guajakharz in Gegenwart von Leinölsäure durch Cyanid gehemmt. Die Peroxydasewirkung wird unter den gleichen Bedingungen durch Cyanid vollständig gehemmt.

Basel, Augenklinik der Universität.

79. Etude critique des réactifs qualitatifs des cations du cobalt

par Paul Wenger et Roger Duckert.

(Collaboratrice M.-L. Busset.)

(15. V. 41.)

La « Commission Internationale des Réactions et Réactifs Analytiques Nouveaux » de l'Union Internationale de Chimie a publié en 1938 un premier rapport¹⁾ donnant une liste aussi complète que possible des réactifs analytiques des cations et des anions. Cette Commission, à laquelle l'un de nous appartient, s'est donné pour tâche de compléter cette liste par les nouvelles données de la littérature et de faire un choix aussi judicieux que possible des réactifs utilisables pour chaque ion dans les diverses conditions qu'exige la pratique. Il est évident, en effet, qu'actuellement le chimiste se trouve fort embarrassé devant une énumération souvent très longue de réactifs qu'il est très difficile de juger à la simple lecture. D'autre part, nous devons reconnaître que malheureusement très souvent, les réactifs ont été étudiés d'une façon beaucoup trop sommaire, ou qu'ils ont été simplement signalés parce que trouvés au hasard de recherches n'ayant pas un but analytique.

Nous pensons rendre service à la technique analytique en publiant ici l'ensemble des travaux qui nous ont amenés à faire le choix des réactifs demandé par la Commission pour l'élaboration de son prochain rapport. Tandis que dans ce dernier il ne sera signalé que quelques réactions par ion, il nous semble que les résultats des travaux préliminaires peuvent présenter un intérêt réel.

¹⁾ « Commission Internationale des Réactions et Réactifs Analytiques Nouveaux » de l'Union Internationale de Chimie, 1er rapport 1938, Tableau des réactifs pour l'Analyse minérale.

Nous commencerons cette publication par une étude des réactions des cations du cobalt; nous espérons pouvoir la faire suivre de celles d'autres cations dans les prochains fascicules des *Helvetica chimica acta*.

Nous avons subdivisé notre étude critique en deux parties:

1^o Les réactifs dont l'utilisation ne peut pas être recommandée.

2^o Les réactifs qui peuvent être utilisés dans les multiples cas qui se présentent au cours de l'analyse.

Pour certains éléments, tel celui que nous traitons aujourd'hui, il est très difficile de ne retenir que quatre à six réactifs sans faire un choix assez arbitraire; c'est la raison pour laquelle nous avons conservé dans ce cas un plus grand nombre de réactifs utilisables.

Pour éviter une perte de temps, nous résumons nos travaux en un aperçu aussi succinct que possible.

Nous avons envisagé toutes considérations jouant leur rôle dans le choix d'un réactif de l'analyse qualitative; c'est dire que certains réactifs n'ont pas été éliminés par manque de propriétés analytiques convenables, mais pour des raisons telles que: prix trop élevé, préparation trop compliquée, manque de stabilité, etc.

Du point de vue analytique pur, ce sont les caractéristiques de spécificité, de sensibilité et de visibilité qui nous ont permis d'extraire de l'ensemble des réactifs des cations du cobalt ceux qui donnent les identifications les plus sûres et les plus précises.

1. Réactifs des cations du cobalt dont nous ne recommandons pas l'emploi.

Nous faisons ci-dessous l'énumération de tous les réactifs que notre étude permet d'écarter; nous les avons groupés en catégories définies par le défaut caractéristique du réactif.

1. Réactif introuvable.

Co. 46¹⁾. « La Motte Purple » (*I. M. Kolthoff*). Spécialité américaine de formule inconnue.

2. Réactif inconnu.

Co. 114. Jaune d'aniline *S Kahlbaum* (*I. M. Kolthoff*), inconnu à la *Maison Kahlbaum*; les jaunes d'aniline indiqués dans *Schultz* (*Farbstofftabellen*) ne donnent pas de réaction.

3. Réactifs trop coûteux.

Co. 31. Acide diamino-1,2-anthraquinone sulfonique-3 (*G. Malatesta* et *E. Di Nola*).

Co. 109. Cystéine (*L. Michaëlis* et collaborateurs).

4. Réactifs instables.

Co. 11. Diéthylthiocarbamate de sodium (*J. Grant* et *F. A. Meggy*).

Co. 20. Mercurisélenocyanate de potassium (*A. A. Benedetti-Pichler* et *W. F. Spikes*).

Co. 113. Viscose (*J. V. Tamchyna*).

5. Réactifs dont la préparation est trop compliquée.

Co. 145. Isonitrosothiocamphre (*D. Ch. Chen*).

Co. 150. Oxanilthiamide (*A. K. Mazumdar*).

6. Réactifs de sensibilité et de spécificité insuffisantes.

¹⁾ Ces numéros sont ceux adoptés dans le 1^{er} rapport de la « Commission des Réactifs ».

N ^o	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généreux	Ne permettent pas de distinctions du même groupe (Ni)	Réactifs positifs mais de moindre intérêt que ceux retenus
Co. 1*)	Bromure de potassium (halogénures alcalins) . . .	<i>A. Agrestini</i>	+	+	+	
Co. 3	Phosphate de sodium + chlorure d'ammonium . . .	<i>Behrens-Kley</i>			+	
Co. 4	Persulfate de potassium + hydroxyde de potassium .	<i>W. M. Dehn et D. A. Bullard</i> . .			+	
Co. 5	Bichromate de potassium + pyridine	<i>L. M. Korenman</i>			+	
Co. 9	Acide picrique	<i>L. M. Korenman</i>			+	
Co. 10	α -Aminopyridine + thiocyanate d'ammonium	<i>A. Sá.</i>	+			
Co. 11	Diéthylthiocarbamate de sodium	<i>J. Grant et F. A. Meggy</i>		+		+
Co. 14	Mercurithiocyanate d'ammonium	<i>N. Schoorl</i>	+			
Co. 15	Chromate de potassium	<i>H. Weil.</i>		+	+	
Co. 17	Perborate de sodium	<i>Lenarchands</i>	+		+	
Co. 20	Mercurisélocyanate de potassium	<i>A. A. Benedetti-Pichler et W. F. Spikes</i>		+		
Co. 21	Mercuriiodure de potassium (réactif de <i>Nessler</i>) . .	<i>A. Taurinš</i>	+		+	
Co. 25	Ethylxanthate de potassium	<i>Phypson</i>				+
Co. 26	Diphénylamine	<i>Vincent</i>	+		+	
Co. 29	Acide phénylthiohydantoïque	<i>M. F. Pozzi-Escot</i>			+	
Co. 30	Acide diméthylaminobenzénazobenzènesulfonique (méthylorange)			+		
Co. 31	Acide diamino-1,2-anthraquinone-sulfonique-3 . . .	<i>M. E. Pozzi-Escot</i>			+	
Co. 32	Pentacyanopiperidineferate(II) de sodium	<i>G. Mulatesta et E. Di Nola</i> . . .			+	
Co. 34	Vert chaypre	<i>W. Manchot et P. Woringier</i> . .			+	
Co. 35	Dinitrosorésorène	<i>C. Brenner</i>			+	
Co. 36	Diphénylthiocarbazide	<i>W. R. Orndorff et M. N. Nichols</i> .		+	+	
		<i>W. Parri</i>			+	

*) Ces numéros sont ceux adoptés dans le 1er rapport de la « Commission des Réactifs ».

N°	Réactifs	Auteurs	Pas sen- sibles	Trop géné- raux	Ne per- mettent pas de distin- guer des ions du même groupe (Ni)	Réactifs po- sitifs mais de moindre intérêt que ceux retenus
Co. 37	Glyoxaline (Imidazole)	<i>E. J. Fischer.</i>	+	+	+	
Co. 38	Amines aliphatiques	<i>E. J. Fischer.</i>	+	+	+	
Co. 39	Hydroxy-8-quinoléine (oxine)	<i>R. Berg</i>		+	+	
Co. 40	Hexaméthylène-tétramine (urotropine) + thiocyanate d'ammonium	<i>A. Martini</i>		+	+	
Co. 42	Aniline + thiocyanate d'ammonium	<i>A. Martini</i>	+		+	
Co. 43	Phénanthrène-quinone-monoxime	<i>T. Pavolini</i>			+	
Co. 44	Chlorhydrate d'acridine + thiocyanate d'ammonium	<i>A. Martini</i>			+	
Co. 45	Phényldiméthyl-pyrazolone(antipyrine) + thiocyanate d'ammonium	<i>B. Tougarinow</i>			+	
Co. 47	Jaune brillant	<i>I. M. Kolthoff</i>	+		+	
Co. 48	Congocorinthe + alcalis caustiques	<i>I. M. Kolthoff</i>	+		+	
Co. 49	p-Nitrobenzénazorésorcine (magnésion)	<i>I. M. Kolthoff</i>			+	
Co. 50	Salicylaldoxime	<i>F. Ephraïm</i>			+	
Co. 52	Quinoléine + thiocyanate d'ammonium	<i>I. M. Korenman</i>	+	+	+	
Co. 53	β -Naphtylamine	<i>E. B. Detweiler et M. L. Willard</i>	+	+	+	
Co. 55	Diméthylamino-antipyrine (pyranidon) + thiocyanate d'ammonium	<i>A. Martini</i>				+
Co. 56	Produits de copulation des nitrilines avec l'hydroxy-8-quinoléine	<i>C. E. Giedt et A. Sá.</i>	+		+	
Co. 57	Dithiocarbamate d'ammonium	<i>W. Parri</i>	+		+	
Co. 78	Hydrogénéocarbonate de sodium + oxydants (halogènes, eau oxygénée)	<i>Pield</i>			+	
Co. 79	Acide chlorhydrique (bromhydrique, iodhydrique)	<i>Chancel</i>	+		+	
Co. 80	Hexacyanoferrate(III) de potassium (+ eau oxygénée)	<i>W. Skey; M. E. Bertrand</i>	+	+	+	

N ^o	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Ne permettent pas de distinctions du même groupe (Ni)	Réactifs positifs mais de moindre intérêt que ceux retenus
Co. 82	Cyanure de potassium + sulfure d'ammonium	<i>Tattersall</i>	+			
Co. 83	Polysulfure d'ammonium	<i>M. Matsui</i>	+		+	
Co. 84	Hexacyanoferrate(II) de potassium	<i>L. Mindaleff</i>	+	+	+	
Co. 85	Peroxyde de sodium	<i>B. S. Evans</i>	+			
Co. 86	Hydrogénosulfite de sodium	<i>P. Falciola</i>				+
Co. 87	Nitrate de chrome	<i>D. Migliacci et C. Crapetta</i>	+	+	+	
Co. 89	Acide arsénophosphotungstique + cyanure de potassium	<i>A. Lieberman</i>				
Co. 90	Hypobromite de sodium + glycérine	<i>G. Deniges</i>	+		+	+
Co. 91	Thiosulfate de sodium	<i>M. Guiliérez de Celio</i>			+	+
Co. 92	Mercurithiocyanate d'ammonium + pyrophosphate de sodium	<i>L. M. Kulberg</i>	+			+
Co. 93	Chlorure de magnésium	<i>A. V. Volokitin</i>	+			
Co. 100	Saccharose + hydroxyde de potassium	<i>G. Papasogli</i>	+			
Co. 101	Dicyanodiamidine + saccharose	<i>H. Grossmann et W. Heilborn</i>	+			
Co. 102	Dithioxalate de potassium	<i>H. O. Jones et H. S. Tasker</i>		+	+	
Co. 103	Acide naphénique	<i>K. W. Charitschkow.</i>	+		+	
Co. 105	Acide nitroschromotrope	<i>C. Brenner</i>		+	+	
Co. 106	Diméthylglyoxime + sulfure de sodium	<i>A. Braley et F. B. Hobart</i>	+			+
Co. 107	Sel nitroso-R	<i>H. S. van Klooster</i>				+
Co. 108	Diphénylthiocarbazone (dithizone)	<i>H. Fischer</i>		+	+	
Co. 109	Cystéine	<i>L. Michaëlis</i>				+
Co. 110	Pyridine + thiocyanate d'ammonium	<i>A. Martini</i>			+	
Co. 113	Viscose	<i>J. V. Tanchyna</i>		+	+	

N ^o	Réactifs	Auteurs	Pas-sensibles	Trop-géné-raux	Ne per-mettent pas-de distinc-tions du même groupe (Ni)	Réactifs pos-sitifs mais de moindre intérêt que ceux rétenus
Co. 115	Phényldiméthyl-pyrazolone (antipyrine)	<i>K. Wognow</i>	+			
Co. 119	Alloxane	<i>G. Deniges</i>	+		+	
Co. 120	Dérivés de l'hydroxy-8-quinoléine	<i>G. Gutzeit et A. Monnier</i>		+	+	
Co. 121	Résorcine	<i>A. del Campo Cerdan</i>		+	+	+
Co. 133	Hydroxyde de cuivre(II)	<i>A. Quarlaroli</i>	+		+	
Co. 140	α -Naphthoquinoléine+thiocyanate d'ammonium	<i>R. Berg</i>	+		+	
Co. 141	Colorants à groupes styryles	<i>P. et E. Krumholz</i>			+	+
Co. 143	Dinitro-2,4-naphtol-1 (Jaune de Martius)	<i>L. A. Sarver</i>				+
Co. 144	Furfurole + thiocyanate d'ammonium	<i>I. P. Ryazanow</i>	+			+
Co. 146	Phénylthiosémicarbazide	<i>T. Naito et M. Suzuki</i>			+	
Co. 147	Sparteïne (sulfate)	<i>A. Martini</i>	+			
Co. 148	β -Isatoxime	<i>V. Horvorka et V. Sýkora</i>	+			
Co. 149	Triéthanolamine	<i>E. Jaffe</i>	+	+	+	
Co. 150	Oxamithiamide	<i>A. K. Mazumdar</i>	+	+	+	

Nous devons faire une remarque particulière pour le réactif Co. 28, teinture d'alcaanna ou alecanna (*J. Formáček*) permettant de distinguer les éléments les uns des autres par le spectre d'absorption. Ce procédé ne rentre en effet pas dans le cadre de l'analyse qualitative courante.

2. Réactifs dont nous recommandons l'emploi.

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
1. — <i>Microscope (M).</i>						
Co. 2	<i>Chlorure de césium.</i> CsCl Sol. H ₂ O saturée	2 à 4	III* 20° ↓ □ bl	0,5[M] ^{10,05}	1:100.000	○: Ni ○: +++ cat.
Co. 16	<i>Nitrite de potassium.</i> KNO ₂ Sol. à 5 % dans CH ₃ CO ₂ H dilué	5	III 100° ↓ □ j	0,1[M] ^{10,1}	1:1.000.000	n. ○: Ni ✱: H ₂ SO ₄ , As
2. — <i>Godet (plaque de touche) (A).</i>						
Co. 19	<i>Mercurithiocyanate d'ammonium + Zn⁺⁺.</i> (NH ₄) ₂ [Hg(SCN) ₄] + Zn ⁺⁺	7 à 9	III 20° ↓ □ bl	0,02[A] ^{10,1}	1:5.000.000	○: Cu ^{II} , Fe ^{II} , Ni ^{III} ✱: Fe ^{III}
Co. 27	<i>α-Nitroso-β-naphthol.</i> C ₁₀ H ₆ (NO)OH Sol. à 0,05 % dans NaOH aq. dilué	10 à 15	II à IV 20° ↓ □ r	0,1[A] ^{10,5}	1:5.000.000	○: Ni ^{II} , Fe ^{III}
Co. 33	<i>β-Nitroso-α-naphthol.</i> C ₁₀ H ₆ (NO)OH Sol. à 1 % dans C ₂ H ₅ OH	16	III, (IV) 20° ↓ □ r	0,01[A] ^{10,5}	1:50.000.000	○: Ni ^{II}

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

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
Co. 54	<i>α-Nitro-β-naphthol</i> . $C_{10}H_6(NO_2)OH$ Sol. 0,1 % dans CH_3CO_2H aq. à 50 %	20, 21	I*) 20° ✓ □ j/r	$0,05[A]^{0,5}$	1:10.000.000	n. ○ et n.×: Ni^{II} , Zn^{II} , Mn^{II} , Al^{III} , Cr^{III}
Co. 41	<i>Acide rubéique</i> . $H_2N-CS-CS-NH_2$ (dithioamide) Sol. saturée dans C_2H_5OH	17 à 19	III 20° ✓ □ br	$0,01[A]^{0,01}$ $0,1[A]^1$	1:1.000.000 1:10.000.000	○: Cu^{II} , Ni^{II} n.○: Fe^{II} , Cd^{II}
Co. 81	<i>Thiocyanate de potassium</i> . $KSCN$ (ou d'ammonium) Sol. saturée dans H_2O	22 à 30	III 20° □ bl	$0,3[A]^{0,03}$	1:100.000	○: Fe^{III}
Co. 104	<i>Benzidine</i> . $H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$ Sol. saturée dans CH_3CO_2H	31 à 35	IV ($NaOH$) 20° □ bl	$3[A]^{0,03}$	1:10.000	○: Ni^{II} (↓ w)
Co. 116	<i>Formaldéhyde</i> . $CH_2=NOH$ Sol. à 1—5 % dans H_2O	36	V ($NaOH$, NH_4OH) 20° □ br	$10[A]^2$	1:200.000	○: Mn^{II} , Ni^{II} , Fe^{III} , Cu^{II}

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

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
Co. 117	<i>Diméthylglyoxime + benzidine.</i> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C(=NOH)} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C(=NOH)} \\ \\ \text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \end{array}$ Sol. 0,5 % + 0,25 % dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 95 %	37 à 39	III*) 20° □ or/r	0,3[A] ^{0,03}	1:100.000	Ni ^{II} peut être éliminé
3. — <i>Touche sur papier filtre (B).</i>						
Co. 27	α -Nitroso- β -naphthol. $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH}$ Sol. à 0,05 % dans NaOH aq. dilué	10 à 15	II à IV 20° □ r	0,01[B] ^{0,05}	1:5.000.000	○: Ni ^{II} , Fe ^{III}
Co. 41	<i>Acide rubéque.</i> $\text{H}_2\text{N-CS-CS-NH}_2$ (dithioamide) Sol. saturée dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	17 à 19	III 20° □ br	0,001[B] ^{0,1}	1:100.000.000	○: Cu ^{II} , Ni ^{II} n.○: Fe ^{II} , Cd ^{II}
4. — <i>Micro- et macro-épreuve (C et D).</i>						
Co. 18	<i>Nitrate de césium + Nitrite de sodium.</i> (ou potassium) CsNO_3 : sol. à 10 % dans H_2O NaNO_2 : sol. saturée dans H_2O	40	II (CH ₃ CO ₂ H) 20° ↓ □ j	0,5[C,D] ^{0,5}	1:1.000.000	n.○: Ni ^{II}

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

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
Co. 19	<i>Mercurithiocyanate d'ammonium</i> + Zn ⁺⁺ . (NH ₄) ₂ [Hg(SCN) ₄] + Zn ⁺⁺	7 à 9	III*) 20° ↓ □ bl	0,1[C,D] ²	1:20.000.000	○ : Co ^{II} , Fe ^{II} , Ni ^{II} × : Fe ^{III}
Co. 27	<i>α-Nitroso-β-naphtol</i> . C ₁₀ H ₆ (NO)OH Sol. à 0,05 % dans NaOH aq. dilué	10 à 15	II à IV 20° ↓ □ r	5[D] ⁵	1:1.000.000	○ : Ni ^{II} , Fe ^{III}
Co. 33	<i>β-Nitroso-α-naphtol</i> . C ₁₀ H ₆ (NO)OH Sol. à 1 % dans C ₂ H ₅ OH	16	III, IV 20° ↓ □ r	0,01 [C,D] ^{0,1}	1:10.000.000	○ : Ni ^{II}
Co. 54	<i>α-Nitro-β-naphtol</i> . C ₁₀ H ₆ (NO ₂)OH Sol. à 0,1 % dans CH ₃ CO ₂ H aq. à 50 %	20, 21	I 20°, 100° ↓ □ j/r	0,1[C,D] ¹	1:10.000.000	n. ○ et n. × : Ni ^{II} , Zn ^{II} , Mn ^{II} , Al ^{III} , Cr ^{III}
Co. 41	<i>Acide rubrique</i> . H ₂ N-C(S)-C(S)-NH ₂ (dithioamide) Sol. saturée dans C ₂ H ₅ OH	17 à 19	III 20° ↓ □ br	1[D] ²⁰	1:20.000.000	○ : Cu ^{II} , Ni ^{II} n. ○ : Fe ^{II} , Cd ^{II}
Co. 51	<i>Anilide de l'acide thioglycolique</i> CH ₂ =C(OH) SH N · C ₆ H ₅	41	V(NH ₄ OH) 100° ↓ □ r/br	0,5[D] ⁵	1:10.000.000	n. ○ : Ni ^{II} n. × : Ag ^I
Co. 81	<i>Thiocyanate de potassium</i> . KSCN (ou d'ammonium) Sol. saturée dans H ₂ O + CH ₃ -CO-CH ₃ ou C ₅ H ₁₁ OH	22 à 30	III 20° □ bl	7[D] ⁵ extraction acétone 0,1[C] ^{0,05}	1:750.000 1:500.000	○ : Fe ^{III} n. ○ : Ni ^{II}

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

N°	Réactifs	Bibliographie	Carac- téristiques de la réaction	Limite de percep- tibilité	Limite de dilution	Spécificité
Co. 88	<i>Cyanate de potassium.</i> KOON + CH ₃ COCH ₃ Sol. à 4 % dans H ₂ O	28, 42, 43	II*) (CH ₃ CO ₂ H) 20° □ bl	10[C] ^{0,5}	1:50.000	n. o: Ni ^{II} , Fe ^{II}
Co. 104	<i>Benzidine.</i> H ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -NH ₂ Sol. saturée dans CH ₃ CO ₂ H	31 à 35	IV (NaOH) 20° □ bl	0,17[D] ⁵ 50[D] ⁵ (Na ₂ O ₂)	1:30.000.000 1:100.000	o: Ni ^{II} (↓w)
Co. 111	<i>Rouge ériochrome B (G)</i> Sol. à 0,02 % dans H ₂ O	44	III 20° □ or	0,2[D] ¹	1:5.000.000	o: Cr ^{III} , V ^{III} n. o: Ni ^{II}
Co. 112	<i>Bleu noir ériochrome B (G)</i> Sol. à 0,02 % dans H ₂ O	44	III (NaNO ₂) 20° □ v	0,2[D] ¹	1:5.000.000	o: Cu ^{II} , V ^{III} , WO ₃ n. o: Ni ^{II}
Co. 116	<i>Formaldéhyde.</i> CH ₂ =NOH Sol. à 1—5 % dans H ₂ O	36	V (NaOH, NH ₄ OH) 20° □ br	1[D] ²	1:2.000.000	o: Mn ^{II} , Ni ^{II} , Fe ^{III} , Cu ^{II}

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

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
Co. 117	<i>Diméthylglyoxime + benzidine.</i> $\text{CH}_3\text{-C=NOH}$ $\text{CH}_3\text{-C=NOH}$ + $\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ Sol. 0,5% + 0,25% dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 95%	37 à 39	III*) 20° □ or/r	1[C, D] ¹	1:1.000.000	Ni ^{II} peut être éliminé
Co. 142	<i>Acide nitroso-2-naphtol-1-sulfonique-4.</i> $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO})(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$ Sol. à 1 % dans H_2O	45	IV 20° □ r	0,01[C, D] ¹	1:10.000.000	n. o : Ni ^{II}
5. — Méthode Electrographique (empreinte) (El).						
Co. 81	<i>Thiocyanate de potassium.</i> KSCN (ou d'ammonium) Sol. saturée dans H_2O	22 à 30, 46, 47	III (+ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ + ac. tartrique) 20° □ bl			
Co. 104	<i>Benzidine.</i> $\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$	31 à 35	IV □ bl			O : Ni ^{II} (w)
Co. 137	<i>Sulfure de sodium.</i> Na_2S Sol. à 1 % dans H_2O	35, 48, 49	IV □ n/w □ gr/bl (+ KSCN + $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$)	0,5[El]		O : + + + cat. Ni ^{II} est différent

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

ABRÉVIATIONS

(adoptées par la « Commission Internationale des Réactifs »).

A: godet	I: fortement acide
B: papier filtre	II: acide
C: micro-éprouvette	III: neutre
D: macro-éprouvette	IV: alcalin
El: électrographie (empreinte)	V: fortement alcalin
M: microscope	20°: température à laquelle doit être faite la réaction
↓: 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 µg (γ) de l'élément dans un volume de 0,03 ml (cm³).

1: 100.000: limite de dilution

BIBLIOGRAPHIE.

- ²⁾ *J. Vermande*, Pharm. Weekblad **55**, 1131 (1918); C. **1918**, II, 662.
- ³⁾ *E. H. Ducloux*, Mikrochemie **2**, 108 (1924); C. **1924**, II, 2538.
- ⁴⁾ *H. Yagoda*, Chemist-Analyst **23**, 4 (1934); C. **1934**, I, 2949.
- ⁵⁾ *Behrens-Kley*, Mikrochemische Analyse, 2me éd. 1921, p. 77.
- ⁶⁾ *I. M. Korenman*, Z. anal. Ch. **95**, 44 (1933).
- ⁷⁾ *B. V. J. Cuvelier*, Z. anal. Ch. **99**, 15 (1934).
- ⁸⁾ *L. M. Kuhlberg*, Khim. Zhur. Ser. B. Zhur, Priklad. Khim **7**, 406 (1934); C. **1935**, II, 726.
- ⁹⁾ *B. V. J. Cuvelier*, Z. anal. Ch. **102**, 16 (1935).
- ¹⁰⁾ *Ilinsky*, B. **17**, 2592 (1884).
- ¹¹⁾ *Ilinsky et Knorre*, B. **18**, 699 (1885).
- ¹²⁾ *W. H. Chapin*, Am. Soc. **29**, 1029 (1907).
- ¹³⁾ *F. W. Atack*, J. Soc. Chem. Ind. **34**, 641 (1915).
- ¹⁴⁾ *F. Feigl et R. Stern*, Z. anal. Ch. **60**, 31 (1921).
- ¹⁵⁾ *W. Böttger*, Mikrochemie, *Emich-Festschrift* 29 (1930).
- ¹⁶⁾ *I. Bellucci*, G. **49**, II, 294 (1920).
- ¹⁷⁾ *P. Ray*, Z. anal. Ch. **79**, 94 (1930).
- ¹⁸⁾ *M. Niessner*, Mikrochemie **12**, 1 (1932).
- ¹⁹⁾ *F. Feigl et H. J. Kapulitzas*, Mikrochemie **8**, 239 (1930).
- ²⁰⁾ *O. Gerngross et H. Herfeld*, Z. anal. Ch. **94**, 7 (1933).
- ²¹⁾ *C. Mayr*, Z. anal. Ch. **98**, 402 (1934).
- ²²⁾ *W. Skey*, Ch. N. **16**, 201 et 324 (1867).
- ²³⁾ *Vogel*, B. **12**, 2313 (1879).
- ²⁴⁾ *F. P. Treadwell*, Z. anorg. Ch. **26**, 108 (1901).
- ²⁵⁾ *M. Ditz*, Ch. Z. **25**, 109 (1901).
- ²⁶⁾ *F. Feigl et R. Stern*, Z. anal. Ch. **60**, 31 (1921).
- ²⁷⁾ *N. Tananaeff*, Z. anorg. Ch. **140**, 320 (1924).

- ²⁸⁾ I. M. Kolthoff, *Mikrochemie* **8**, 176 (1930).
- ²⁹⁾ E. S. Tomula, *Z. anal. Ch.* **83**, 6 (1931).
- ³⁰⁾ H. Ditz et R. Hellebrand, *Z. anorg. Ch.* **225**, 73 (1935).
- ³¹⁾ F. Feigl, *Ch. Z.* **44**, 689 (1920).
- ³²⁾ F. Feigl, *Z. anal. Ch.* **60**, 34 (1921).
- ³³⁾ N. A. Tananaeff, *Zavodskaya Lab.* **1933**, 37; *C.* **1935**, II, 1756.
- ³⁴⁾ A. Tettamanzi, *Atti Accad. Torino* **69**, 225 (1934); *C.* **1935**, I, 190.
- ³⁵⁾ E. Arnold, *Chem. Listy* **27**, 73 (1933); *C.* **1933**, I, 2846.
- ³⁶⁾ G. Denigès, *C. r.* **194**, 895 (1932).
- ³⁷⁾ A. Chiarottino, *Industria chimica* **8**, 32 (1933); *C.* **1933**, I, 2145.
- ³⁸⁾ E. F. Brau, *Rev. Sc. quim. Univ. La Plata* **6**, 65 (1933); *C.* **1934**, I, 2797.
- ³⁹⁾ G. Spacu et C. Gh. Macaroviçi, *Bul. Soc. Stiinte Cluj* **8**, 245 (1935); *C.* **1935**, II, 2707.
- ⁴⁰⁾ H. Yagoda et H. M. Partridge, *Am. Soc.* **52**, 4857 (1930).
- ⁴¹⁾ Th. Bersin, *Z. anal. Ch.* **85**, 428 (1931).
- ⁴²⁾ R. Ripan, *Bul. Soc. Stiinte Cluj* **4**, 144 (1928); *C.* **1929**, I, 2905.
- ⁴³⁾ B. J. F. Dorrington et A. M. Ward, *Analyst* **54**, 327 (1929); *C.* **1929**, II, 1186.
- ⁴⁴⁾ E. Fegriwe, *Z. anal. Ch.* **82**, 150 (1930).
- ⁴⁵⁾ L. A. Sarver, *Ind. eng. Chem. Anal. Ed.* **10**, 378 (1938).
- ⁴⁶⁾ A. Glazunow, *Chim. Ind.* **23**, 311 (1930).
- ⁴⁷⁾ R. Jirkowsky, *Chem. Listy* **25**, 254 (1931); *C.* **1931**, II, 1721.
- ⁴⁸⁾ A. Glazunow, *Chem. Listy* **25**, 352 (1931); *C.* **1932**, I, 1398.
- ⁴⁹⁾ A. Glazunow, *Chim. Ind.* **27**, 332 (1932).

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

80. Untersuchungen über die Oxydation mit molekularem Sauerstoff I

von W. Feitknecht.
(15. V. 41)

Allgemeine Gesichtspunkte.

1. Bei der Untersuchung der basischen Salze des Kobalts wurde gefunden, dass die blauen und grünen Verbindungen durch molekularen Sauerstoff leicht oxydiert werden. Röntgenographische Aufnahmen ergaben, dass diese Oxydationen streng topochemisch und häufig einphasig verlaufen, dass es sich also um Festkörperreaktionen handelt, die vom Standpunkt der Reaktionskinetik von grösserem Interesse sind.

Eine nähere Verfolgung des Ablaufs dieser Vorgänge schien aber auch aus einem weiteren Grunde lohnend. Oxydationen mit molekularem Sauerstoff haben wegen ihrer allseitigen Bedeutung in Chemie und Biologie seit langem eine intensive Bearbeitung gefunden. Die verschiedenen Seiten des Problems ergeben sich besonders deutlich aus den vor einiger Zeit an einer Diskussionstagung des „Institut international de Chimie Solvay“ gehaltenen Vorträgen und Diskussionsbemerkungen¹⁾.

¹⁾ Cinquième Conseil de Chimie: L'Oxygène, ses Réactions chimiques et biologiques. Paris, Gauthier-Villars 1935. Im folgenden zitiert als C. d. Ch.