

130. Etude critique des réactifs qualitatifs des cations.

3. Réactifs des cations du manganèse*)

par Paul Wenger et Roger Duckert.

(Collaboratrice M.-L. Busset.)

(13. IX. 41.)

Poursuivant notre étude critique des réactifs des cations, nous donnons aujourd'hui les résultats qui concernent le manganèse. Nous annonçons en quelque sorte de cette façon le prochain rapport de la « Commission Internationale des Réactions et Réactifs Analytiques Nouveaux » qui ne fournira que l'étude de quelques réactifs parmi les meilleurs.

Comme nous l'avons fait précédemment, nous diviserons ce travail en deux parties:

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

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

Il existe, pour les cations du manganèse comme pour ceux du nickel et du cobalt, une grande quantité de réactifs, et dans le cas du manganèse, très souvent spécifiques. En effet, toutes les réactions qui conduisent à la formation de l'anion permanganique sont spécifiques et dans plusieurs cas très sensibles. Nous avons donc adopté les procédés d'oxydation les plus pratiques qui permettent de parvenir à la plus grande sensibilité.

Pour ce qui est de notre critère d'appréciation de la valeur d'un réactif, nous renvoyons le lecteur aux deux travaux précédemment cités.

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

Nous énumérons ci-dessous tous les réactifs que nous avons décidé d'écarter au cours de nos recherches; ils sont groupés en catégories définies par leur défaut caractéristique.

1. *Réactif instable.*

Mn. 3**). Tétraseiénocyanomercurate dipotassique (A. A. Benedetti-Pichler et W. F. Spikes).

2. *Réactif dont la préparation est trop compliquée.*

Mn. 25. Triazinetricarboxylate de sodium (P. Pascal et R. Lecuir).

3. *Réactifs non applicables aux cations Mn⁺⁺.*

Mn. 67. Dérivés azoïques de l'hydroxy-8-quinoléine (G. Gutzeit et A. Monnier).

*) Première étude sur le cobalt, voir Helv. **24**, 657 (1941); Deuxième étude sur le nickel, voir Helv. **24**, 889 (1941).

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

4. Réactifs de sensibilité et de spécificité insuffisantes.

N°	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généraux	Réaction semblable avec les ions du même groupe (Zn ⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺ ...)	Réactifs positifs mais de moindre intérêt que ceux retenus
Mn. 2	Chlorure de césium	<i>J. Vermande</i>	+			
Mn. 3	Tétraseiénocyno-mercureate dipotassique	<i>A. A. Benedetti-Pichler</i> et <i>W. F. Spikes</i>	+			
Mn. 4	Dichromate de potassium + pyridine	<i>I. M. Korenman</i>	+		+	+
Mn. 10	Acide picrique	<i>C. Frangopol.</i>	+		+	
Mn. 11	Diéthylthiocarbamate de sodium.	<i>J. Grant et F. A. Meggy.</i>			+	
Mn. 14	Periodate de potassium	<i>S. R. Benedikt.</i>				
Mn. 15	Chromate de potassium	<i>M. Wagenaar</i>			+	
Mn. 16	Hypochlorite de sodium	<i>G. Chaborski</i>	+			
Mn. 17	Perborate de sodium	<i>Lenarchands</i>	+			
Mn. 18	Sulfure de zinc	<i>I. M. Korenman</i>				+
Mn. 23	Amines aliphatiques	<i>E. J. Fischer.</i>	+			
Mn. 24	Hydroxy-8-quinoléine	<i>R. Berg</i>	+	+		
Mn. 25	Triazinetricarboxylate de sodium	<i>P. Pascal et R. Lecuir</i>	+	+		
Mn. 26	β -Naphtylamine	<i>E. B. Detweiler et M. L. Willard</i> <i>Ket-idu Shimada</i>	+			
Mn. 27	Pipéridinedithiocarbamate d'ammonium					+
Mn. 28	Dithiocarbamate d'ammonium	<i>W. Parri</i>		+		
Mn. 35	Peroxyde de plomb	<i>W. Crum</i>				+
Mn. 36	Chlorate de potassium	<i>Böttger</i>				+
Mn. 37	Bismuthate de sodium	<i>C. Schneider</i>	+			+
Mn. 38	Bromate de potassium	<i>D. Vitali</i>	+			+
Mn. 40	Acide chlorhydrique + acide nitrique	<i>L. L. de Koninek</i>	+			+
Mn. 41	Hypobromite de sodium + cuivre	<i>Dugk.</i>	+			+

N ^o	Réactifs	Auteurs	Pas sensibles	Trop généreux	Réaction semblable avec les ions du même groupe (Zn ⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺ ...)	Réactifs possibles mais de moindre intérêt que ceux retenus
Mn. 44	Nitrate de potassium	<i>Fresenius</i>	+			
Mn. 45	Acide phosphorique*)	<i>J. Meyer et R. Nerlich</i>	+	+		
Mn. 46	Nitrate de cobalt	<i>D. Migliacci et C. Crapetta</i>	+	+		
Mn. 53	Alloxane	<i>G. Denigès</i>	+		+	
Mn. 54	Tétraméthyl-diaminodiphénylméthane	<i>A. Trillat</i>	+		+	
Mn. 55	Acide oxalique	<i>J. F. Sacher</i>			+	
Mn. 56	Méthylorange	<i>L. W. Winkler</i>			+	
Mn. 59	Diméthyl-p-phénylènediamine**)	<i>R. Schmidt</i>			+	
Mn. 62	Acide salicylique	<i>C. C. Fulton</i>				+
Mn. 64	Strychnine	<i>S. Augusti</i>				+
Mn. 65	Benzidine + bioxyde de sodium	<i>A. Glazunow</i>			+	
Mn. 66	Diphénylthiocarbazone (dithizone)	<i>H. Fischer</i>		+		
Mn. 68	Résorcine	<i>Lavoie</i>		+		
Mn. 69	Triéthanolamine	<i>E. Jaffe</i>		+		
Mn. 70	Cyanure de potassium + bioxyde de sodium	<i>N. A. Tananaeff</i>		+		+
Mn. 71	Bioxyde de sodium	<i>M. Uliantischew</i>				+
Mn. 73	Dipyridyle ferreux	<i>N. S. Polucktow et W. A. Nasarenko</i>				+
Mn. 76	Chlorate de potassium + éther	<i>E. Jensen</i>			+	
Mn. 77	Isonitroso-N-phényl-méthyl-3-pyrazolone	<i>V. Hovorka et V. Sykora</i>				+

*) Réactif des cations Mn⁺⁺⁺.

**) Réactif des cations Mn⁺⁺⁺ et Mn⁺⁺⁺⁺.

N ^o	Réactifs	Auteurs	Pas-sensibles	Trop-géné-raux	Réaction semblable avec les ions du même groupe	Réactifs positifs mais de moindre intérêt que ceux retenus
<i>Anion permanganique.</i>						
MnO ₄ ' 9	Cocaine	M. Wagenaar			+	
MnO ₄ ' 22	Bleu de méthylène.	A. Monnier			+	
MnO ₄ ' 72	Chlorure de lutécobaltamine	W. A. Hynes et L. K. Yanowski		+		+
MnO ₄ ' 75	Nitrate de rubidium + nitrate d'argent	I. M. Korenman	+		+	

Nous relevons dans le tableau suivant les réactifs spécifiques pour en donner les deux principales caractéristiques (limite de perceptibilité et limite de dilution).

N ^o	Réactifs	Limite de perceptibilité	Limite de dilution
Mn. 14	Periodate de potassium	1 [A] ^{0,03*} 10 [D] ¹	1 : 30.000 1 : 100.000
Mn. 16	Hypochlorite de sodium	5 [C] ^{0,5} 50 [D] ¹	1 : 100.000 1 : 20.000
Mn. 35	Peroxyde de plomb + métaphosphate de sodium	5 [D] ¹	1 : 200.000
Mn. 36	Chlorate de potassium	0,1 [A] ^{0,01}	1 : 100.000
Mn. 37	Bismuthate de sodium	25 [D] ⁵	1 : 200.000
Mn. 38	Bromate de potassium	10 [A] ^{0,03} 100 [D] ⁵	1 : 3.000 1 : 50.000
Mn. 41	Hypobromite de sodium + cuivre	1,2 [A] ^{0,03} 5 [D] ^{0,25}	1 : 25.000 1 : 50.000
Mn. 44	Nitrate de potassium	1 [A] ^{0,01}	1 : 10.000

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

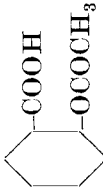
2. Réactifs des cations du manganèse dont nous recommandons l'emploi.

N ^o	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
1. <i>Microscope (M).</i>						
Mn. 7	Acide cyanurique $C(OH)=N-C(OH) + ammoniacque, N=C(OH)-N$ Sol. dans l'ammoniaque	1	IV—V* (NH_4OH) 100° ↓ w	0,3[M] ^{0,01}	1 : 330.000	n. *: Zn ^{..} , Al ^{....} , Cr ^{....} *: KCl, NaCl, NH ₄ Cl
Mn. 8	Hexaméthylènetétramine + (CH_2) ₆ N ₄ dithionate de sodium, + Na ₂ S ₂ O ₆ Sol. à 5 % de dithionate dans H ₂ O Hexaméthylènetétramine solide	2	III 20° ↓ w	0,02[M] ^{0,05}	1 : 2.500.000	O : Ni ^{..} , Co ^{..} , Zn ^{..}
2. <i>Godet (A).</i>						
Mn. 39	Persulfate de potassium, K ₂ S ₂ O ₈ Solide	3 à 6	II (HNO ₃) 60°, 100° □ v	0,06[A] ^{0,03}	1 : 500.000	Spécifique
Mn. 42	Nitrate de potassium + KNO ₃ + carbonate de sodium, Na ₂ CO ₃ Solides	7	Fusion □ gr	0,008[A] ^{0,05}	1 : 6.000.000	(Cr: □ i) Spécifique
Mn. 43	Periodate de potassium + Tétraméthyl- diaminodiphénylméthane KIO ₄ + CH ₂ [C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂] ₂ Sol. saturée de KIO ₄ dans H ₂ O + sol. 1 % de l'amine dans CHCl ₃	8,9	II (CH ₃ CO ₂ H) 20° □ bl	0,001[A] ^{0,03}	1 : 30.000.000	Spécifique

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

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
3. Touche sur papier filtre (B).						
Mn. 1	Nitrate d'argent AgNO ₃	10 à 13	IV (NH ₄ OH) 20° ↓ □ j/br (NH ₄ OH) ↓ n (CH ₃ CO ₂ H)	0,8[B] ^{0,03}	1 : 37.500	O : Fe ⁺⁺ , Co ⁺⁺ * : NH ₄ ⁺ , Ni ⁺⁺
	Sol. AgNO ₃ à 10 % dans H ₂ O	13				
Mn. 57	Benzidine, H ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -NH ₂	14 à 18	IV (NH ₄ OH) 20° □ bl	0,1[B] ^{0,05}	1 : 500.000	* : (+ +) Co ⁺⁺
	Solution saturée dans CH ₃ ·CO ₂ H					
4. Micro- et macro-épreuves (C et D).						
Mn. 1	Nitrate d'argent, AgNO ₃	10 à 13	IV (NaOH) 20° ↓ □ j/br (NH ₄ OH) ↓ n (CH ₃ CO ₂ H)	1[D] ⁵	1 : 5.000.000	O : Fe ⁺⁺ , Co ⁺⁺ * : NH ₄ ⁺ , Ni ⁺⁺
	Sol. AgNO ₃ à 10 % dans H ₂ O					
Mn. 39	Persulfate de potassium, K ₂ S ₂ O ₈	3 à 6	II (HNO ₃) 60°, 100° □ v	10[D] ⁵	1 : 500.000	Spécifique
	Solide					
Mn. 43	Periodate de potassium + Tétraméthyl- diaminodiphénylméthane KIO ₄ + CH ₂ [C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂] ₂	8, 9	II (CH ₃ CO ₂ H) 20° □ bl	0,005[D] ¹⁰	1 : 2.000.000.000	Spécifique
	Sol. saturée de KIO ₄ dans H ₂ O + sol. à 1 % de l'amine dans CHCl ₃					

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

N°	Réactifs	Bibliographie	Caractéristiques de la réaction	Limite de perceptibilité	Limite de dilution	Spécificité
Mn. 57	<i>Benzidine</i> , $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ Sol. saturée dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	14 à 18	IV (NH_4OH) 20° □ bl	1[D] ²	1 : 2.000.000	* : (++) Co··
Mn. 60	<i>Formaldéhyde</i> + $\text{CH}_2=\text{NOH} + \text{NaOH}$ Sol. dans H_2O (NH_4OH)	19 à 21	III—IV 20°, 100° □ or	0,25[D] ⁵	1 : 20.000.000	○ : Ni··, Co··, Cu··, Fe··
Mn. 63	<i>Aspirine</i> ,  0,3 g. aspirine dans 1 cm ³ NH_4OH (10°/°) + 0,5 cm ³ H_2O_2	22	III 20° □ r → □ br	0,5[D] ⁵	1 : 10.000.000	○ : Fe··
<i>Anion permanganique MnO₄'.</i>						
MnO ₄ ' 58	<i>Diphénylamine</i> , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ Sol. dans H_2SO_4 concentré	23	II (H_2SO_4) 20° □ bl → — □	0,01[C] ^{10,05}	1 : 5.000.000	○ : oxydants
MnO ₄ ' 61	<i>Benzidine</i> . $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ Sol. dans l'acide chlorhydrique	24	II (HCl) 20° □ j/gr	1[D] ¹⁰⁰⁰ 0,1[C] ^{10,05}	1 : 4.000.000.000 1 : 50.000.000	○ : CrO ₄ ''

*) Voir les signes conventionnels et les abréviations 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 (?) de l'élément dans un volume de 0,03 ml (cm³)

1: 100.000 = limite de dilution

BIBLIOGRAPHIE.

- J. B. Menke*, Chem. Weekblad **15**, 868 (1918); C. **1918**, II, 667.
- P. Rây et P. B. Sarkar*, Mikrochemie, *Emich-Festschrift* 243 (1930); C. **1931**, II, 1030.
- H. Marshall*, Chem. News **83**, 76 (1901).
- H. E. Walters*, Chem. News **84**, 239 (1901).
- G. Bertrand*, Bl. [4] **9**, 361 (1911).
- E. Schowalter*, Z. Nahr. Genussm. **27**, 553 (1914); C. **1914**, I, 2204.
- M. Dennstedt*, B. **44**, 15 (1911).
- J. Tillmans et H. Mildner*, J. Gasbel. **57**, 496, 523 et 544 (1914); C. **1914**, II, 1249.
- L. Szebellédy et M. Bartfay*, Z. anal. Ch. **106**, 408 (1936).
- Wöhler*, Pogg. Ann. **41**, 344 (1837).
- Rose*, Pogg. Ann. **101**, 229 (1857).
- N. A. et I. Tananaeff*, Z. anorg. Ch. **170**, 119 (1928).
- G. Denigès*, Précis de chimie analytique I, 144 (1930).
- F. Feigl*, Österr. Chem. Ztg. **16**, 124 (1919).
- F. Feigl*, Ch. Z. **44**, 689 (1920).
- F. Feigl et R. Stern*, Z. anal. Ch. **60**, 24 (1921).
- F. Feigl*, Mikrochemie **1**, 74 (1923).
- F. Feigl*, Koll. Z. **35**, 344 (1924).
- G. Denigès*, C. r. **194**, 895 (1932).
- G. Denigès*, Bull. trav. Soc. pharm. Bordeaux **70**, 101 (1932); C. **1933**, I, 2145.
- E. Kahane*, Ann. chim. anal. appl. **17**, 175 (1935); C. **1935**, II, 3135.
- C. C. Fulton*, Am. J. Pharm. **105**, 59 (1933); C. **1933**, I, 2984.
- Fresenius*, Qualitative Analyse 437 (1919).
- R. C. Stratton*, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. **4**, 2 (1932).

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