

# L'EMPLOI DU THIOCYANATE DE COBALT COMME RÉACTIF MICROCHIMIQUE DU MERCURE.

Par

A. DE SWEEMER.

Laboratoire de chimie analytique de l'Université de Gand.

*(Eingelangt am 10. September 1932.)*

Au cours de recherches sur la solubilité de divers thiocyanates complexes nous avons eu l'occasion d'établir la solubilité du thiocyanate double de mercure et de cobalt d'une part dans l'eau pure, d'autre part dans une solution de thiocyanate de cobalt. Comme la solubilité du sel double diminue notablement en présence d'un excès de thiocyanate de cobalt nous avons songé à utiliser ce composé comme réactif microchimique du mercure. Les essais dans ce sens nous ont montré qu'en faisant usage de ce réactif on obtient des résultats plus satisfaisants qu'en se conformant aux indications de BEHRENS (cf. BEHRENS-KLEY: *Microchemische Analyse*; 4<sup>e</sup> édition, 1921, page 118).

## 1 — *Préparation du thiocyanate de cobalt.*

Cette préparation est d'une grande simplicité depuis que la préparation de l'acide thiocyanique est devenue possible avec un excellent rendement à partir du thiocyanate d'ammonium et de l'acide sulfurique<sup>1</sup>. L'acide thiocyanique, fraîchement préparé, est neutralisé par du carbonate de cobalt (exempt de nickel) en excès. La solution filtrée est d'abord concentrée au bain-marie et placée ensuite dans un dessiccateur à acide sulfurique. On obtient facilement ainsi de beaux cristaux répondant, comme l'analyse nous l'a prouvé, à la formule  $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> W. GLUUD, K. KELLER et W. KLEMPT, B., 59, p. 1384 (1926).

## 2 — Préparation du thiocyanate de mercure et de cobalt.

Nous l'avons obtenu en traitant une solution de  $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  par du sulfate de cobalt et en lavant à fond les petits cristaux obtenus. Ils répondaient à la composition  $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ .

## 3 — Solubilité de $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ dans l'eau pure à 25° C.

Une solution saturée de  $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$  introduite dans un flacon en verre d'Iéna, fut agitée pendant huit jours dans un thermostat à 25° C. La solution surnageante fut prélevée ensuite à l'aide d'une pipette munie d'un petit tube filtrant d'Iéna. 10 cm<sup>3</sup> de cette solution furent introduits dans un petit vase filtrant d'après EMICH et traités par  $\text{H}_2\text{S}$  après acidification par  $\text{HCl}$ . Le sulfure de mercure fut pesé ensuite dans le même récipient après filtration, lavage et dessiccation à 100° C. On opère plus facilement encore par centrifugation: 10 cm<sup>3</sup> de la solution, introduits dans un tube à centrifugation ordinaire de 15 cm<sup>3</sup> de capacité, acidifiés par  $\text{HCl}$  et précipités par  $\text{H}_2\text{S}$  fournissent, après centrifugation à 4000 t/m, un dépôt de  $\text{HgS}$  adhérant parfaitement au verre et pouvant être lavé et recueilli d'une manière quantitative. Les pesées à la microbalance, du  $\text{HgS}$ , après dessiccation à 100° C, dans le tube à centrifugation ne différaient pas de plus de 0,5% des quantités trouvées après filtration dans le récipient de EMICH. Le grand avantage de la méthode par centrifugation réside dans la facilité et la rapidité avec laquelle elle conduit au résultat.

Nous avons trouvé ainsi que la solution saturée à 25° C renfermait 0,084% de  $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ .

## 4 — Solubilité de $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ en présence de $\text{Co}(\text{SCN})_2$ .

En opérant comme plus haut nous avons trouvé que, en présence de  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  en excès, la solubilité de  $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$  se trouve notablement réduite.

Une solution 0,014 N en  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  ne dissout plus que 0,0083% de  $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$  à 25°.

Une solution 0,350 N en  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  ne dissout que 0,0062% de  $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$  à la même température.

Globalement l'addition de  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  en excès ramène donc la

solubilité de  $\text{HgCo(SCN)}_4$  environ au dixième de sa valeur dans l'eau pure.

5 — *Solubilité de  $\text{HgCo(SCN)}_4$  en présence de  $\text{K}_2\text{Co(SCN)}_4$ .*

En opérant comme plus haut la solubilité de  $\text{CoHg(SCN)}_4$  dans une solution 0,1 N en  $\text{K}_2\text{Co(SCN)}_4$  atteint 0,009% à 25 ° C.

6 — *Sensibilité de l'identification microchimique du mercure à l'aide de  $\text{Co(SCN)}_2 \cdot 4\text{aq.}$  comme réactif.*

Les solubilités qui viennent d'être établies montrent qu'il ne saurait être question d'utiliser  $\text{HgCo(SCN)}_4$  pour le dosage soit du Co, soit du Hg, soit de SCN.

Toutefois, comme les cristaux de  $\text{HgCo(SCN)}_4$  sont très caractéristiques tant par leur couleur que par leur forme et leur mode d'aggrégation, nous avons recherché pour quelle concentration limite les sels de mercure donneraient encore des cristaux caractéristiques de  $\text{HgCo(SCN)}_4$  par l'examen microscopique, en employant  $\text{Co(SCN)}_2$  comme réactif.

On sait que BEHRENS recherche le Hg par voie microchimique en partant d'acétate de cobalt qu'il transforme d'abord en chlorure par l'acide chlorhydrique puis en thiocyanate par addition de thiocyanate d'ammonium. Les proportions de ces divers réactifs doivent être judicieusement choisies, car la formation de  $\text{HgCo(SCN)}_4$  peut être empêchée par un excès de thiocyanate d'ammonium.

Au lieu de faire subir à l'acétate de cobalt, les diverses transformations sur porte-objet, nous avons préféré faire usage directement du  $\text{Co(SCN)}_2 \cdot 4\text{aq.}$  préparé à l'état pur comme il a été dit plus haut. En introduisant un petit cristal dans une goutte de  $\text{Hg(NO}_3)_2$  de diverses concentrations, nous avons reconnu qu'il est encore possible d'observer des cristaux bleus isolés de  $\text{HgCo(SCN)}_4$  jusqu'à la concentration limite de 0,05  $\mu\text{g}$  dans 0,005  $\text{cm}^3$ . (1  $\mu\text{g} = 10^{-6}$  gr.).

En opérant avec  $\text{Co(SCN)}_2 \cdot 4\text{aq.}$  comme réactif, la réaction est toujours nette, tandis que, en opérant d'après la recette de BEHRENS, les résultats sont encore incertains pour des concentrations en Hg dix fois plus grandes.

Nous conseillons donc d'adjoindre  $\text{Co(SCN)}_2 \cdot 4 \text{ aq}$  à la série des réactifs microchimiques dans le but de permettre une identification facile du mercure par voie microchimique.

7 — *Résumé.*

a) La solubilité de  $\text{HgCo(SCN)}_4$  est de 0,084% dans l'eau pure, de 0,0083% dans une solution de  $\text{Co(SCN)}_2$  0,014 N et de 0,0062% dans une solution 0,350 N de  $\text{Co(SCN)}_2$ .

b) Il est tiré profit de cette diminution de solubilité pour identifier le mercure par voie microchimique en employant  $\text{Co(SCN)}_2 \cdot 4 \text{ aq}$  comme réactif. La limite décelable du Hg est de 0,05 de microgramme dans une microgoutte de 0,005 cm<sup>3</sup>.

c) L'adjonction de  $\text{Co(SCN)}_2 \cdot 4 \text{ aq}$  aux réactifs microchimiques est recommandé.

---