

ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DES PRINCIPAUX OXINATES MÉTALLIQUES

par

MARCEL BORREL ET RENE PÂRIS

Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences et Laboratoire de Chimie Industrielle des Facultés Libres, Lyon (France)

Les oxinates, composés organométalliques très peu solubles de la 8-hydroxy-quinoléine, ont fait l'objet de nombreux travaux de chimie analytique qui avaient essentiellement pour objet les conditions d'utilisation de ces composés pour le dosage gravimétrique, volumétrique ou colorimétrique des cations. Si, jusqu'à présent, les auteurs se sont surtout attachés à l'étude des modalités de précipitation de ces sels, il n'existe pas encore beaucoup de données sur leur composition et leur structure. R. BERG³ qui, le premier en a donné une revue d'ensemble assez détaillée, a surtout établi la composition de ces oxinates par les méthodes ordinaires d'analyse en dosant dans ces précipités la partie organique et le cation.

Dans le présent mémoire, nous nous proposons d'étudier plus spécialement la stabilité à la chaleur de ces dérivés. Il est en effet important de préciser, au point de vue de l'analyse gravimétrique, la zone de température dans laquelle on doit maintenir un précipité pour aboutir à une formule déterminée. Jusqu'à présent il n'a été publié que quelques études très fragmentaires sur leur stabilité thermique; en même temps que notre travail comblera cette lacune, il apportera dans plusieurs cas, des rectifications indispensables aux techniques de précipitation, de séchage de ces oxinates ainsi que des précisions sur les formules qu'il convient de leur attribuer.

L'appareil utilisé pour toute cette étude a été la thermobalance CHEVENARD bien connue; ses caractéristiques ont été données en particulier par DUVAL¹¹ dans un précédent article de cette Revue.

PRÉPARATION DES OXINATES

Nous avons limité notre étude aux composés des métaux suivants: Mg, Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Fe, Al, Tl, Ti, Zr, Th, V, Mo, W.

Nous n'avons pas à revenir sur l'oxinate de calcium déjà étudié par PELTIER ET DUVAL²²; par contre, en ce qui concerne les oxinates de magnésium, de manganèse et d'aluminium, nos résultats sont plus ou moins différents de ceux publiés

Bibliographie p. 285.

par DUVAL et ses collaborateurs. Nos solutions de départ étaient titrées par les méthodes volumétriques ou gravimétriques classiques; un deuxième dosage était effectué ensuite par précipitation de l'oxinate au pH convenable, filtration sur creuset poreux Pyrex, redissolution dans HCl 3 N et dosage volumétrique par bromatométrie^{10,10}; les résultats obtenus par ces deux techniques concordent toujours parfaitement.

Pour l'analyse thermogravimétrique les oxinates sont préparés de la manière suivante, sauf pour ceux de Zr et V dont nous indiquerons plus loin le mode spécial d'obtention: On prélève une quantité de solution M/20 ou M/30 correspondant à 1,5-2 g d'oxinate. On ajoute l'oxine en solution 0,1 N dans HCl N/5 de façon à avoir un excès d'oxine de 10%; on chauffe à 70-80° sans qu'il se forme de précipité. En neutralisant alors l'acidité de la solution par de la soude N, le précipité apparaît et on tamponne à pH voisin de 7 par de l'acétate d'ammonium à 15%. On porte à l'ébullition 2 à 3 minutes et maintient au bain de vapeur à 80° pendant une demi-heure. Dans ces conditions le précipité décante très bien et la filtration sur creuset Pyrex N° 4 est rapide. L'oxinate est ensuite lavé deux fois par décantation à l'eau chaude, puis sur le creuset pour entraîner complètement l'excès d'oxine (fondant à 74°). — Le précipité est ensuite séché sur le creuset filtrant par aspiration d'air à la température ordinaire pendant 24 à 48 heures. Dans ces conditions de dessiccation on pouvait espérer obtenir les hydrates stables à la température ordinaire.

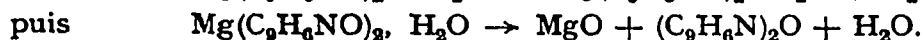
ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

On pèse, dans le creuset en "aluminite" de la thermobalance une quantité d'oxinate telle que sa décomposition totale nous donne une perte de poids de 360 à 380 mg au maximum, ce qui correspond à 180 mm environ de déviation enregistrée. Le régulateur du four est ajusté de façon à obtenir une montée linéaire de température de 3° par minute jusqu'à 700°, cette température étant maintenue ensuite constante pendant 2 h au minimum. Le cylindre, sur lequel s'enregistre la courbe de variation de poids, effectue un tour toutes les 3 heures, mais les courbes reproduites sur le mémoire correspondant généralement à deux tours du cylindre sont en réalité obtenues en ajoutant deux segments de courbe bout à bout. La variation de poids est étalonnée à chaque expérience sur le papier; 200 mg donnant un déplacement 104,5 mm, on voit que 1 mm équivaut à 1,93 mg. En raison des déformations du papier au cours du développement et de l'épaisseur du trait, on ne peut espérer une précision supérieure à 1 mg. Quant aux températures caractéristiques évaluées par interpolation entre les pointés, elles sont connues à $\pm 2^\circ$ près environ

I. Oxinate de magnésium

L'oxinate de magnésium qui précipite en solution alcaline est un composé jaune pâle qui, d'après BERG⁴ serait le tétrahydrate $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 4H_2O$. Par séchage à 105-110° il se formerait le dihydrate $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$ et à 135-140° le composé anhydre $Mg(C_9H_6NO)_2$.

D'autre part, MILLER ET MCLENNAN¹⁹ qui ont étudié la déshydratation du dihydrate à 160°, trouvent qu'au cours de cette déshydratation il se produit une décomposition traduite par une perte de poids progressive du composé. L'oxinate séché est faiblement hygroscopique; en le traitant par l'alcool on peut extraire une substance jaune qui serait l'éther 8-8' de diquinolyl et selon ces auteurs la décomposition s'écrirait:



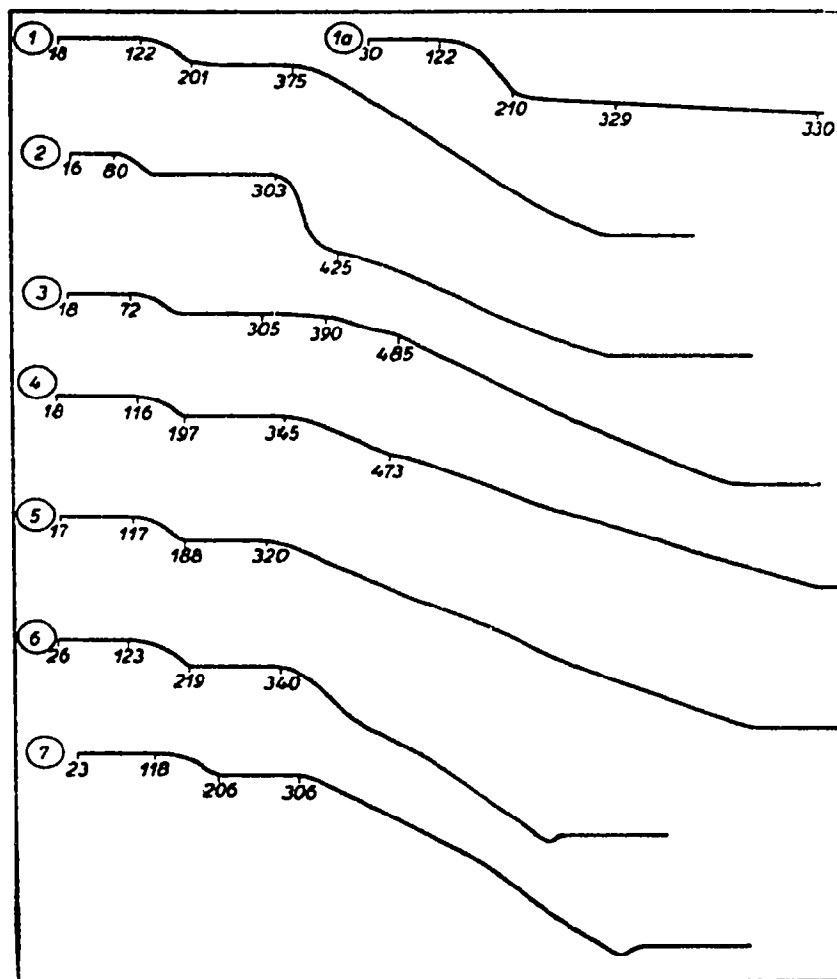
Bibliographie p. 285.

Notre analyse thermogravimétrique (courbe No. 1; Tableau I) nous a conduits aux conclusions suivantes:

1. — Le composé stable jusqu'à 122° correspond au dihydrate. Nous n'avons

pas constaté l'existence d'un tétrahydrate bien que l'oxinate de départ ait été, après sa préparation, séché à la température ordinaire par aspiration à la trompe, sur creuset filtrant.

2. — A partir de 122° une déshydratation se produit conduisant, aux environs de 200° , à un produit anhydre. Mais ce composé peu stable se décompose lentement jusque vers 375° . — A température plus élevée la décomposition est rapide et aboutit finalement à MgO . La perte de poids assez lente que subit le composé anhydre lorsqu'on le chauffe lentement jusqu'à 330° , est nettement mise en évidence sur la courbe 1a. Le dihydrate stable jusqu'à 122° perd son eau jusque vers 210° ; en ce point le rapport Mg/C_9H_6NO est sensiblement égal à $\frac{1}{2}$; ensuite le palier incliné jusqu'à 330° traduit indubitablement le début d'une décomposition. Si on maintient pendant 2 heures cette température de 330° la teneur en Mg de l'oxinate atteint 8.46 %.



Courbes de pyrolyse des oxinates des métaux bivalents: 1 et 1a. Oxinate de Mg; 2. Oxinate de Cu; 3. Oxinate de Zn; 4. Oxinate de Cd; 5. Oxinate de Mn; 6. Oxinate de Ni; 7. Oxinate de Co.

Il n'est pas absolument certain que le schéma de décomposition du dihydrate

Bibliographie p. 285.

indiqué par MILLER ET McLENNAN soit exact puisque le passage par le stade monohydrate qu'ils admettent n'est pas décelé sur nos courbes. Il nous paraît plus vraisemblable de supposer que le dihydrate perd d'abord ses deux molécules d'eau et que le sel anhydre peu stable commence presque aussitôt à se décomposer suivant:



TABLEAU I*

Composé	Mg % théorique	Mg % trouvé **	Température °C
$\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.97	7.04	122
		7.01	122
$\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	7.78	7.92	201
		7.95	210
		8.10	375

* Dans les tableaux I à XIII, nous avons souvent fait figurer les différents résultats se rapportant à plusieurs courbes de pyrolyse mais nous n'en avons généralement reproduit qu'une seule à titre d'exemple sur les figures.

** Dans ce tableau et les suivants, le pourcentage de métal "trouvé" correspond à celui que l'on calcule d'après les ordonnées des points de la courbe.

De toutes façons nous pouvons conclure qu'il ne faut pas essayer d'obtenir un oxinate anhydre dans le dosage gravimétrique du magnésium: il importe de peser l'oxinate dihydraté séché à une température inférieure à 122°.

Remarquons que nos conclusions concordent assez bien avec celles de TH. ET CL. DUVAL¹² sauf en ce qui concerne les températures caractéristiques.

II. Oxinate de cuivre

Préparé suivant la méthode décrite plus haut, l'oxinate de cuivre se présente également comme un dihydrate $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui n'avait pas été encore signalé⁶. — Il résulte de nos essais (courbe N° 2; Tableau II) que

TABLEAU II

Composé	Cu % théorique	Cu % trouvé	Température °C
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16.39	16.26	59°
		16.30	60°
$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	18.07	17.91	303°
		17.98	304°

Bibliographie p. 285.

ce dihydrate perd rapidement, à partir de 60°, son eau d'hydratation, conduisant au sel anhydre $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ stable jusque vers 300°. — A température plus élevée une décomposition d'abord très rapide se manifeste jusque vers 425°, puis la perte de poids devient moins rapide sans que l'inflexion observée sur la courbe ne soit véritablement un palier correspondant à un composé stable. A cette température le rapport Cu/Oxine est sensiblement égal à 1 et la perte de poids correspond alors au composé CuO , $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$. A partir de 480° la décomposition s'accélère à nouveau et l'on aboutit finalement à l'oxyde CuO (sans qu'il soit nécessaire de chauffer jusqu'à 700° C si on maintient le produit suffisamment longtemps à 500°).

Il est, par conséquent, recommandable de peser l'oxinate anhydre séché entre 100 et 300°.

III. Oxinates de zinc, cadmium et manganèse

D'après BERG⁶, l'oxinate de zinc qui précipite en solution légèrement acide, est le dihydrate $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; séché à 100° il conduirait d'abord à $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ et ce n'est qu'à partir de 120–130° que l'on obtiendrait le sel anhydre.

L'analyse thermogravimétrique (courbe N° 3; Tableau III) du précipité séché à la température ambiante nous montre bien qu'il correspond au dihydrate.

TABLEAU III

Composés	% métal théorique	% métal trouvé	Température °C
$\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	16.78 18.49	16.66 18.43	72 305
$\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	25.74 28.06	25.58 27.94	116 345
$\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	14.48 16.01	14.57 16.12	117 320

Celui-ci n'est stable que jusque vers 72°, il se déshydrate ensuite lentement et régulièrement jusqu'à l'oxinate anhydre obtenu à 170°. Cette déshydratation complète peut d'ailleurs être réalisée par un chauffage suffisamment prolongé à 130°–140°.

L'existence de l'hydrate intermédiaire signalé par BERG n'est pas confirmée par nos courbes qui ne manifestent aucune anomalie à 100° correspondant à cet hydrate défini.

Bibliographie p. 285.

A partir de 305° l'oxinate de zinc anhydre commence à se décomposer, lentement jusque vers 390° puis plus rapidement. Il faut cependant maintenir plusieurs heures la température à 700° pour aboutir à l'oxyde ZnO.

Les résultats obtenus avec l'oxinate de cadmium (courbe N° 4; Tableau III) sont très semblables à ceux du sel de zinc à quelques différences près concernant les domaines de stabilité. Le composé obtenu par séchage à l'air est encore un dihydrate $\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ stable jusque vers 116°. Dans nos conditions de montée de température le produit anhydre est caractérisé par un palier s'étendant de 195° à 345°. Puis une décomposition nettement plus lente que celle de l'oxinate de zinc conduit à l'oxyde CdO qui n'est obtenu que pour une température de 900°.

Pour cet oxinate, nous n'avons pas non plus pu déceler sur nos courbes d'anomalie correspondant à l'hydrate intermédiaire $\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2, 1.5\text{H}_2\text{O}$ signalé par BERG⁷.

L'oxinate de manganèse séché à l'air (courbe N° 5; Tableau III) est encore un dihydrate $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$. C'est un composé bien cristallisé, jaune orangé, qui ne noircit pas du tout à l'air lors de sa préparation comme le signalait BERG⁸. Ce dihydrate est stable jusque vers 117°, il conduit ensuite au sel anhydre caractérisé par son palier de stabilité entre 188 et 320°. Le chauffage ultérieur conduit à l'oxyde Mn_3O_4 dont le palier apparaît à partir de 700°. La vitesse de décomposition de cet oxinate est très sensiblement la même que celle de l'oxinate de zinc. Ces résultats ne sont pas en parfait accord avec ceux qui ont été publiés récemment¹⁴; nous pensons que les auteurs n'ont pas séché suffisamment leur oxinate avant de le porter à la thermobalance et que d'autre part, leur montée de température est trop rapide.

Ces résultats précisent suffisamment les conditions de séchage dans lesquelles il faudra se placer pour obtenir de façon certaine les oxinates dihydratés ou anhydres.

IV. Oxinates de nickel et de cobalt

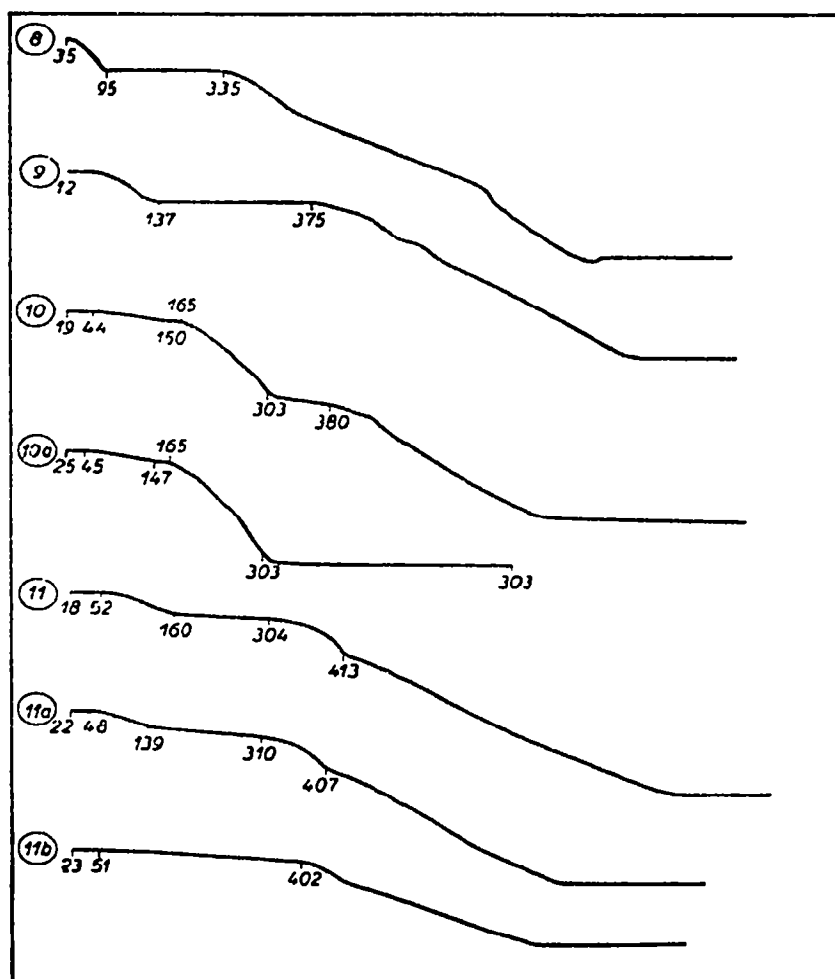
Contrairement aux indications de la littérature^{17, 20}, les oxinates de nickel et de cobalt séchés à l'air après précipitation sont des composés dihydratés bien définis: $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2, 2\text{H}_2\text{O}$. L'oxinate de nickel dihydraté (courbe N° 6; Tableau IV) commence à se déshydrater aux environs de 123° en donnant le sel anhydre dont le palier de stabilité s'étend de 219 à 340°, puis une décomposition relativement rapide conduit vers 700° au métal qui se réoxyde rapidement en NiO lorsque toute trace de matière organique a disparu. Cette réoxydation est clairement indiquée par la reprise de poids précédent le palier final sur nos courbes d'analyse thermogravimétrique.

L'oxinate de cobalt se conduit de même (courbe N° 7; Tableau IV). Le dihydrate est stable jusque vers 115°, le palier de stabilité du sel anhydre s'étend de 206 à 306° puis une décomposition qui va en s'accéléralant conduit au métal se réoxydant ensuite en CoO.

Bibliographie p. 285.

TABLEAU IV

Composés	% métal théorique	% métal trouvé	Température °C
$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15.82	15.19	123
$\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	16.92	16.81	340
$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15.38	15.20	115
$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	16.97	16.80	306



Courbes de pyrolyse des oxinates de Fe, Al, Ti, Ti:
8. Oxinate de Fe; 9. Oxinate d'Al; 10 et 10a. Oxinate de Ti; 11, 11a et 11b. Oxinate de Ti.

Bibliographie p. 285.

V. Oxinates

de fer et d'aluminium

L'oxinate de fer, contrairement aux précédents, ne donne aucun hydrate (courbe N° 8; Tableau V). Desséché incomplètement à la température ordinaire il commence sous l'effet du chauffage à perdre rapidement son humidité et le palier qui apparaît à partir de 95° correspond au composé anhydre $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ stable jusque vers 335°. Il se produit ensuite une décomposition conduisant à un oxyde inférieur du fer (vraisemblablement un mélange de Fe et FeO) et la réoxydation de ce dernier permet d'aboutir à un palier correspondant à Fe_2O_3 à 700°.

L'oxinate d'aluminium obtenu suivant le mode opératoire classi-

que est, comme le précédent, un sel anhydre $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ mais qui retient toujours de l'humidité même après un séchage prolongé sous courant d'air à la température ordinaire. L'analyse thermogravimétrique de ce précipité effectuée avec une vitesse de chauffage de 3° par minute (courbe N° 9; Tableau V) ne fait apparaître le palier du sel anhydre qu'au delà de 135° ce qui montre déjà que la température de 110° indiquée généralement pour la dessiccation, est un peu faible pour atteindre suffisamment vite la composition définie du sel anhydre.

TABLEAU V

Composés	% métal théorique	% métal trouvé	Température $^\circ\text{C}$
$\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$	11.44	11.44 11.39	100-336 100-335
$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$	5.93 5.93	5.82 5.88	375 372

Il n'y a d'ailleurs aucun risque à se placer au moins à $150-200^\circ$ pour réaliser le séchage à poids constant puisque cet oxinate, comme celui de magnésium, demeure stable jusqu'à 375° . Au-delà il subit une décomposition, avec une légère anomalie, non expliquée, vers 520° , pour aboutir à 700° à l'alumine Al_2O_3 . Cette température n'a nullement besoin d'être élevée à 1000° comme le signalent DUPUIS ET DUVAL¹³ pour obtenir la destruction totale de la matière organique; il est vraisemblable que la montée de température qu'avaient choisie ces auteurs pour leur analyse thermogravimétrique était trop rapide pour obtenir à 700° la pyrogénéation complète des goudrons résultant de la destruction de l'oxine.

VI. Oxinate de thallium

Le mode de préparation et la formule de ce composé ont été indiqués, pour la première fois, par FEIGL ET BAUMFELD¹⁵. — Nous l'avons préparé nous-mêmes suivant leur mode opératoire et nous avons obtenu un composé jaune pâle, très facile à sécher par un courant d'air à la température ordinaire. L'analyse thermogravimétrique (courbe N° 10; Tableau VI) ne nous a pas permis de retrouver le trihydrate mais elle met par contre, en évidence un monohydrate

TABLEAU VI

Composé	% Tl théorique	% Tl trouvé	Température $^\circ\text{C}$
$\text{Tl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Tl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$	31.22 32.10	31.18 32.18	44 150-165

Bibliographie p. 285.

$Ti(C_9H_6NO)_3$, H_2O qui se déshydrate très lentement à partir de 44° . Quelle que soit la lenteur de la montée de température adoptée, il faut atteindre 150° pour obtenir l'oxinate anhydre. De plus ce dernier possède un domaine de stabilité extrêmement restreint puisque dès 165° il commence à se décomposer rapidement. Si la température continue à s'élever régulièrement on constate que vers 300° la vitesse de décomposition se ralentit considérablement et il apparaît un palier incliné correspondant sensiblement au rapport $Ti/partie\ organique = 3/5$. Pour essayer de préciser l'existence de ce composé intermédiaire dans la décomposition de cet oxinate, nous avons, dans une deuxième analyse thermogravimétrique, maintenu la température à 300° pendant 2 heures. La courbe obtenue (No. 10a) accuse cette fois un palier très nettement horizontal à cette température, mais nos essais de dosage de la partie organique dans le résidu ont échoué. En effet, la dissolution de ce résidu dans l'acide HCl 3N donne une solution noire, riche en goudron provenant du craquage de la molécule d'oxine et ce n'est qu'aux températures supérieures ($370-380^\circ$) que l'on peut éliminer ces goudrons par pyrogénéation.

Enfin, aux températures supérieures à 380° la décomposition (courbe No. 10) devient rapide et conduit au métal Ti très divisé dont la volatilisation se manifeste déjà de façon très appréciable à 700° . Remarquons que parmi tous les oxinates que nous avons étudiés, seul, celui de thallium conduit au métal non réoxydé par calcination.

VII. Oxinate de titane

L'oxinate de titane précipité en solution tamponnée (acide acétique-acétate) en présence d'ions tartriques aurait, d'après BERG ET TEITELBAUM⁹ la formule $TiO(C_9H_6NO)_2, 2H_2O$. Deshydraté par chauffage à 110° il conduirait au sel anhydre $TiO(C_9H_6NO)_2$ contenant 13.60 % de titane.

Le composé que nous avons soumis à l'analyse thermogravimétrique a été obtenu de la façon suivante: Par oxydation nitrique d'une solution de $TiCl_3$ R.P. on fait passer le titane à la valence 4; on chasse HNO_3 par H_2SO_4 et la solution sulfurique est complexée par addition d'un excès d'acide tartrique; à cette solution on ajoute l'oxine 0,4 M en solution acétique, neutralise par la soude et tamponne par une quantité suffisante d'acétate d'ammonium à 15%.

L'oxinate précipite alors et on le rassemble par une ébullition d'un quart d'heure. Après 3 heures de repos à $70-80^\circ$ le précipité est filtré sur creuset poreux Pyrex N° 4, lavé par décantation à l'aide d'une solution chaude d'acétate d'ammonium à 1% puis à l'eau froide et on le sèche par aspiration à la trompe jusqu'à ce qu'il soit devenu une poudre facile à écraser sous la spatule; ce temps de séchage peut varier de 24 à 48 heures. Le composé est ensuite analysé comme pour les autres oxinates.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique que nous avons obtenues ne confirment pas les résultats des auteurs précités⁹. On peut en effet, sur les courbes II et IIIa — (correspondant respectivement aux essais 1 et 3) — faire les remarques suivantes:

I. A partir d'une température à peine supérieure à la température ordinaire

Bibliographie p. 285.

(40-50°) il y a déjà une perte d'eau mais celle-ci est, suivant les cas, supérieure ou inférieure à deux molécules. Il est vraisemblable que malgré les précautions prises, le sel n'avait pas été parfaitement séché et ne correspondait pas à un hydrate défini.

2. Aux environs de 100° il n'apparaît pas de palier correspondant à un composé défini. C'est à partir de 140-150° que l'on observe une portion presque horizontale de la courbe qui ferait penser à un tel composé mais de toute évidence, celui-ci n'est pas stable puisqu'il perd lentement mais régulièrement du poids jusque vers 330°.

3. Au delà de 330° la décomposition s'accélère et on aboutit finalement à l'oxyde TiO₂. Dans le Tableau VII nous avons rassemblé les résultats obtenus sur quelques oxinates de titane préparés dans des conditions identiques et examinés ensuite à la thermobalance (nous ne reproduisons sur la figure que 3 courbes).

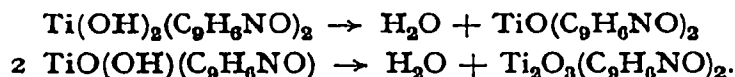
TABLEAU VII

Essai No.	1 courbe II	2	3 courbe IIa	4	5	6 courbe IIb
% Ti initial	15.17	12.66	15.76	14.60	15.31	12.54
% Ti entre 100-120°	16.49	13.70	16.93	15.70	16.68	
% Ti vers 330°	16.78	14.08	17.46	16.73		13.58
% Ti vers 420°	19.81		20.65	19.30		16.56

Les oxinates obtenus n'ont donc pas initialement tous la même teneur en titane. Sauf pour le composé de l'essai No. 2 qui, porté un peu en dessous de 100°, possède à peu près le titre en titane correspondant à la formule Ti(C₉H₆NO)₂, les autres ont généralement une teneur supérieure.

La précipitation de l'oxinate de titane ne s'effectue donc pas de façon régulière; il n'est pas interdit de penser que suivant les conditions locales de pH et de température il se précipite, à côté de TiO(C₉H₆NO)₂ des composés s'échelonnant entre Ti(OH)₂(C₉H₆NO)₂ et TiO(OH)₂ en passant par TiO(OH)(C₉H₆NO).

Le palier incliné observé sur les courbes entre 100 et 300° pourrait alors correspondre à la fin du départ d'eau perdue par les différents composés existant dans le mélange initial suivant les réactions:



Mais ce ne sont là que des schémas hypothétiques qu'il est difficile de vérifier étant donné la complexité de la nature des ions que peut former le titane tétravalent dans la solution soumise à la précipitation.

Dans l'essai No. 6, on a soumis à l'analyse thermogravimétrique un oxinate de titane résultant de l'extraction au chloroforme dans un Soxhlet de l'oxinate préparé comme précédemment. L'extraction est loin d'être complète et laisse

Bibliographie p. 285.

un produit jaune pâle abondant; la solution chloroformique jaune donne par évaporation un résidu dont la teneur en titane est 12.54 %, inférieure par conséquent à celle de $\text{TiO}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2$ (13.60 %). Comme le montre la courbe (N° 11b) ce produit se décompose lentement entre 50° et 350° et son titre en titane vers 350° est égal à 13.58% correspondant à $\text{TiO}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2$. On peut donc supposer que l'on a extrait, par le chloroforme, un produit contenant principalement le composé $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2$ (titrant 12.90 % Ti) qui a perdu, entre 50 et 330° une molécule d'eau suivant la réaction écrite plus haut.

En conclusion, nous sommes en droit de formuler les plus expresses réserves sur l'exactitude d'un dosage gravimétrique ou volumétrique (par bromatométrie) du titane sous forme d'oxinate. Tout au plus cet oxinate pourra servir, comme le sel de cupferron, à séparer le titane de sa solution qu'on pourra ensuite doser par pesée de TiO_2 résultant d'une calcination à une température de l'ordre de 600°.

VIII. Oxinate de zirconium

D'après BALANESCU¹ le nitrate de zirconium (et non le sulfate ou le chlorure) réagit avec l'oxine en solution tamponnée acétique-acétate en formant un composé dont la formule serait $\text{Zr}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_4$ après séchage à 130°. Cet auteur indique que la composition du précipité peut varier de 2 ZrO_2 , 3 $\text{C}_9\text{H}_8\text{NOH}$ à $\text{Zr}(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_4$ "suivant le degré de dispersion de l'agrégat plutôt que pour des raisons chimiques".

a. Oxinate obtenu à partir du nitrate de zirconium

Nous avons d'abord préparé l'oxinate de zirconium suivant la méthode recommandée par BALANESCU. La solution de nitrate est amenée à quelques ml par concentration au bain de vapeur, additionnée d'acide nitrique ($d = 1.2$) puis concentrée à nouveau sans aller jusqu'à dessiccation complète. L'opération est répétée deux à trois fois. Après dilution, la solution est traitée par l'oxine en solution chlorhydrique ajoutée en excès (10%). On neutralise exactement par la soude en agitant; à la fin de la neutralisation un précipité jaune verdâtre apparaît et, pour obtenir une précipitation totale, on ajoute une solution d'acétate d'ammonium à 15%. Après une ébullition d'une heure le précipité a conservé sa couleur jaune verdâtre initiale. On laisse décanter deux heures à 70-80° et filtre sur creuset Pyrex N° 4, lave par décantation avec une solution d'acétate d'ammonium à 1% et finalement à l'eau froide. Puis on sèche par aspiration. Ces opérations de filtration et lavage sont délicates; le précipité est en effet très fin et très léger, il décanterait mal. Si le lavage est trop prolongé on observe un filtrat trouble par de la zircone provenant vraisemblablement d'une hydrolyse du précipité.

L'analyse thermogravimétrique du précipité séché à l'air nous a conduits aux résultats suivants: (courbe N° 12; Tableau VIII).

Entre 25 et 60° on observe un premier palier très court ne correspondant à aucun hydrate défini, suivi d'une perte de poids d'abord très nette entre 60 et 125° et beaucoup plus lente ensuite entre 125 et 320°. Enfin, au delà de 430° la décomposition s'accélère et aboutit à l'oxyde ZrO_2 . Nous retrouvons ici des phénomènes sensiblement analogues à ceux observés dans le cas de l'oxinate de titane.

Bibliographie p. 285.

Les résultats obtenus sur deux oxinates préparés dans les mêmes conditions sont indiqués dans le tableau VIII (essais No. 1 et No. 2).

Si nous considérons que la teneur en Zr dans le composé $Zr(C_9H_6NO)_4$ est théoriquement 13.66%, qu'elle est de 23.07% dans le composé $ZrO(C_9H_6NO)_2$, on peut supposer que l'oxinate obtenu serait plutôt un sel de zirconyle qu'un sel de zirconium; plus vraisemblablement encore un mélange de composition variable et peu stable.

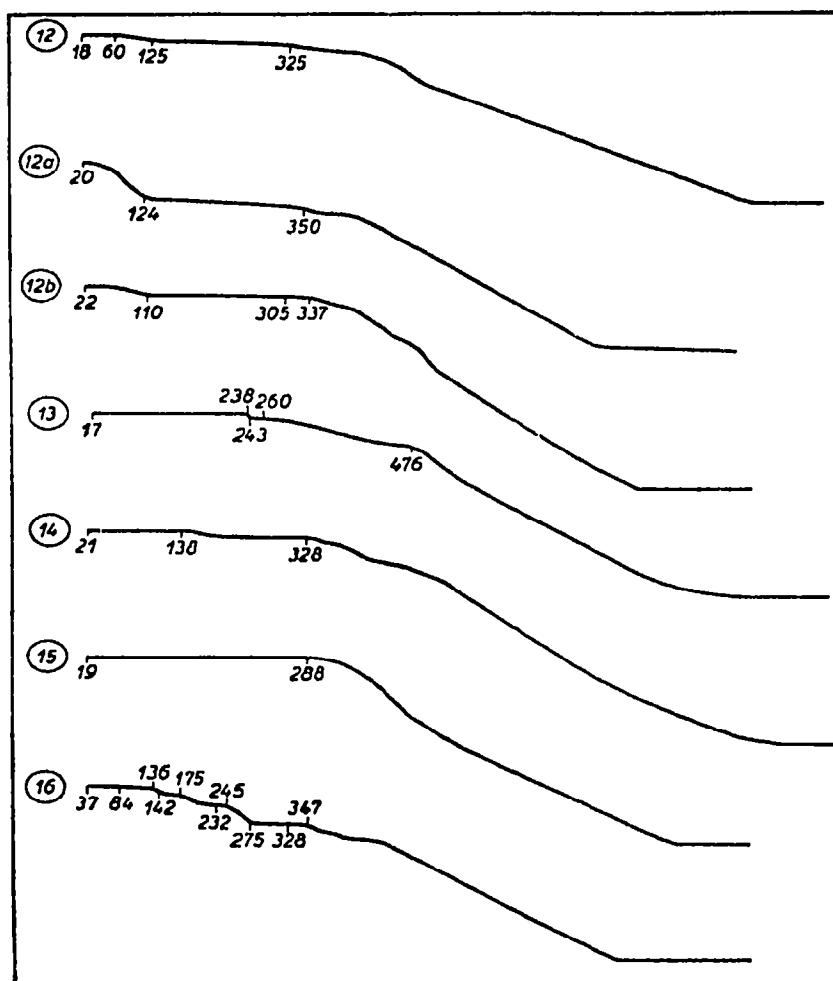
b. *Oxinates obtenus à partir des sulfate et chlorure de zirconium*

Nous avons ensuite précipité, toujours de la même manière, l'oxinate à partir,

cette fois, d'une solution de sulfate de zirconium: dans un premier cas (essai No. 3) ce sulfate provenait de la solution de nitrate évaporée plusieurs fois en présence d'acide sulfurique; dans un autre cas (essai No. 4) on partait de sulfate anhydre $Zr(SO_4)_2$.

Dans ces conditions les résultats obtenus (courbe No. 12a; Tableau VIII) ne sont pas compatibles avec l'existence d'un oxinate bien défini. Il en est de même avec l'oxinate précipité à partir du chlorure de zirconyle $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (courbe 12b; essai No. 5; Tableau VIII).

Il ressort de l'interprétation de ces différents essais que l'oxinate de zirconium précipité suivant la méthode habituelle n'est pas un composé défini



Courbes de pyrolyse des oxinates de Zr, V, Mo, W, Th: 12, 12a et 12b. Oxinate de Zr; 13. Oxinate de V; 14. Oxinate de Mo; 15. Oxinate de W; 16. Oxinate de Th.

Bibliographie p. 285.

se prêtant à la détermination gravimétrique du zirconium, à moins que l'on se contente de peser l'oxyde ZrO_2 obtenu après calcination.

TABLEAU VIII

Essai No.	¹ courbe 12	2	³ courbe 12a	4	⁵ courbe 12b
% Zr initial	21.34	24.7	26.95	20.15	14.61
% Zr vers 100°	21.77	25.6	29.36	23.6	15.15
% Zr vers 300°	22 32	25.65	30.22	24.6	15.4

Comme dans le cas du titane, il est vraisemblable que le précipité contienne, en proportion variable, $ZrO(C_9H_6NO)_2$, $Zr(OH)_2(C_9H_6NO)_2$, $ZrO(OH)(C_9H_6NO)$, $ZrO(OH)_2$. Quant au sel $Zr(C_9H_6NO)_4$ indiqué par BALANESCU, il ne se forme probablement pas pour les raisons suivantes: On ne connaît avec certitude que $Zr(SO_4)_2$ à l'état anhydre; en solution, les ions Zr^{+4} ne peuvent exister qu'en milieu très acide et se transforment en ions zirconyles ZrO^{+2} par hydrolyse lorsque le pH augmente. Or, dans les conditions de précipitation des oxinates (pH = 3) ces ions zirconyles prédominent certainement et les oxinates de zirconyle ont plus de chance de précipiter que l'oxinate de zirconium. D'autre part, parmi tous les oxinates que nous avons étudiés, seul celui de thorium comporte 4 restes d'oxine fixés sur l'atome de métal, tous les autres oxinates n'en présentent que 2 ou 3 au maximum. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point.

IX. Oxinate de vanadium

L'oxine réagit à froid sur les solutions vanadiques en donnant un précipité jaune qui vire rapidement au noir. D'après les auteurs²¹ qui ont étudié cet oxinate, le composé noir serait l'anhydride de l'acide $VO(OH)(C_9H_6NO)_2$ et il correspond à la formule $(C_9H_6NO)_2=VO-O-VO=(C_9H_6NO)_2$, c'est-à-dire $V_2O_3(C_9H_6NO)_4$.

Nous avons préparé l'oxinate de vanadium de la façon suivante: une solution de vanadate d'ammonium ($M/50$ en V) est additionnée de la quantité convenable d'oxine (avec un excès de 10%) 0.1 M dans HCl $N/5$. Dans ces conditions le précipité commence déjà à se former; on neutralise lentement, en agitant, avec NaOH $N/10$ de manière à amener le pH au voisinage de 4.0-4.5 en présence de rouge de méthyle et on tamponne avec le mélange acide acétique-acétate d'ammonium exactement à pH 4.5. La solution est portée à 80-90° pendant 1 h; on laisse refroidir, filtre sur creuset Pyrex N° 4 et sèche par aspiration à la trompe.

L'analyse thermogravimétrique de cet oxinate nous a conduits aux conclusions suivantes (courbe No. 13; Tableau IX). Le composé, séché suffisamment longtemps par aspiration à la trompe, ne contient plus d'humidité ni d'eau d'hydratation. Il est stable jusque vers 238-240°, température à laquelle il subit une légère perte de poids pour donner un nouveau composé jusque vers 260-270°.

Bibliographie p. 285.

A partir de 270° une décomposition d'abord lente mais qui s'accélère après 370° conduit finalement à l'anhydride V_2O_5 . Le calcul des pertes de poids nous indique que le composé stable jusqu'à 240° possède une teneur en vanadium comprise entre 13.65 et 13.70% V et que c'est seulement à partir de 250° que l'on obtient le composé titrant 14.04 % de V, correspondant à $V_2O_3(C_9H_8NO)_4$. La perte de poids entre 240 et 250° équivalant au départ d'une molécule d'eau pour 2 molécules d'oxinate, nous pouvons admettre que le composé initial a la formule $VOOH(C_9H_8NO)_2$.

Le tableau IX rassemble les résultats de nos calculs d'après 3 courbes d'allure identique et dont fait partie la courbe No. 13.

TABLEAU IX

Composés	% V théorique	% V trouvé	Température °C
$VO(OH)(C_9H_8NO)_2$	13.66	13.67	238
"	"	13.60	240
"	"	13.72	240
$V_2O_3(C_9H_8NO)_4$	14.04	13.93	238-268
"	"	14.05	240-270
"	"	14.08	240-272

Nous avons vérifié la composition des deux sels de deux manières différentes:
1°) en pesant après maintien à 120°, l'oxinate préparé à partir d'une quantité connue de vanadium;

2°) en dosant le vanadium dans l'oxinate porté à 120° et dans l'oxinate porté à 270°.

Pour ces dosages, l'oxinate était détruit par HCl et HNO_3 , puis par un traitement final à $HClO_4$. Les ions vanadiques en solution étaient alors réduits en ions vanadyles par un excès de sel ferreux dont l'excès était titré en retour par $K_2Cr_2O_7$ N/10 en présence de H_3PO_4 et de diphénylsulfonate de baryum comme indicateur.

Les résultats de ces essais, rassemblés dans les tableaux X et XI sont en bon accord avec l'hypothèse que nous avons émise.

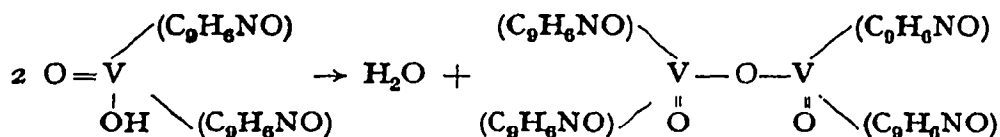
TABLEAU X

Essai	Volume	V engagé g	Poids oxinate obtenu g	% V trouvé
1	300	0.3534	2.566	13.77
2	300	0.3537	2.5495	13.87
3	300	0.3537	2.545	13.95
4	300	0.3099	2.233	13.88
5	600	0.6198	4.487	13.81
6	600	0.6198	4.478	13.84

En conséquence nous voyons que les indications de la littérature en ce qui concerne le dosage du vanadium sous forme d'oxinate sont en partie inexactes.

Bibliographie p. 285.

Dans les conditions habituelles de séchage du précipité (140°), on obtient VO(OH)(C₉H₆NO)₂ et non pas V₂O₃(C₉H₆NO)₄ qui existe seulement entre 250–270° et qui se forme à partir de 240° environ suivant la réaction:



Nous croyons donc qu'il est plus indiqué, dans le cas des dosages gravimétriques de vanadium sous cette forme, de peser le précipité après chauffage à poids constant vers 200°, d'effectuer les calculs en se basant sur la teneur en V de 13.66 % correspondant à VO(OH)(C₉H₆NO)₂, plutôt que de s'efforcer d'obtenir V₂O₃(C₉H₆NO)₄ dont le domaine de stabilité (250–260°) est vraiment trop restreint.

TABLEAU XI

Essai	Température: 120°C		Température: 270°C	
	Oxydo-réduction	Thermogravimétrie	Oxydo-réduction	Thermogravimétrie
1	13.64	13.80		
2	13.53	13.70	14.00	14.05
3		13.70		14.11
4		13.72		14.11
5	13.55		14.00	13.97

X. Oxinates de molybdène et de tungstène

D'après la littérature², l'oxinate de molybdène, précipité à partir d'une solution de molybdate d'ammonium en présence d'acétate, aurait une composition correspondant à MoO₂(C₉H₆NO)₂ après séchage à 130–140°.

Si nous examinons nos résultats d'analyse thermogravimétrique (courbe No. 14; Tableau XII) sur un tel précipité, nous observons d'abord un palier qui correspond à l'hydrate MoO₂(C₉H₆NO)₂, 0.5 H₂O non encore signalé et dont le domaine de stabilité s'étend de la température ordinaire jusqu'à 138° environ. Puis au delà, cet hydrate perd son eau et donne l'oxinate anhydre connu MoO₂(C₉H₆NO)₂ qui demeure stable vers 326° puis subit une décomposition allant en s'accéléralant et aboutissant à l'oxyde MoO₃ déjà légèrement volatil à 700°.

Par contre l'oxinate de tungstène, comme HALBERSTADT¹⁸ l'a déjà signalé, ne donne aucun hydrate. Le précipité obtenu à partir d'une solution de tungstate de sodium en milieu acétique-acétate possède une formule analogue à celle du sel de molybdène, WO₂(C₉H₆NO)₂; il demeure stable jusque vers 280°, se dé-

Bibliographie p. 285.

compose ensuite lentement puis de plus en plus vite conduisant finalement à l'oxyde WO_3 (courbe No. 15; Tableau XII).

Le dosage de ces métaux sous forme d'oxinates est donc très possible à condition de sécher le sel de molybdène entre 140 et 300° et celui de tungstène en dessous de 280°; d'ailleurs ce dernier est très facile à sécher à la température ordinaire par aspiration sur creuset filtrant.

TABLEAU XII

Composés	% métal théorique	% métal trouvé	Température °C
$MoO_2(C_9H_6NO)_2 \cdot 0.5 H_2O$	22.56	22.13	137
$MoO_2(C_9H_6NO)_2$	23.07	22.6	326
..	23.07	22.6	330
..	23.07	22.75	328
$WO_2(C_9H_6NO)_2$	36.5	35.83	282
..	36.5	35.7	285
..	36.5	37.8	280

XI. Oxinate de thorium

Selon BERG³ les sels de thorium sont précipités par l'oxine en solution tamponnée acétique-acétate en donnant un composé jaune citron contenant à la fois de l'eau et de l'oxine de cristallisation: $Th(C_9H_6NO)_4 \cdot (C_9H_6NOH)_x \cdot xH_2O$.

Aux environs de 80–90°, ce composé perdrait ses molécules d'eau, sa couleur virant du jaune au rouge orangé. Le produit serait alors bien cristallisé mais on ne pourrait obtenir la constance de poids par séchage à 105–110°; il faudrait une montée uniforme de température jusqu'à 150–160° pour que l'on obtint de façon précise l'oxinate normal: $Th(C_9H_6NO)_4$. Nos propres résultats d'analyse thermogravimétrique (courbe No. 16; Tableau XIII) effectuée sur l'oxinate préparé suivant la technique de BERG nous obligent à apporter quelques corrections aux conclusions de cet auteur.

Depuis la température ordinaire jusqu'à 130° le poids se maintient pratique-

TABLEAU XIII

Composés	% Th théorique	% Th trouvé	Température °C
$Th(C_9H_6NO)_4 \cdot (C_9H_6NOH)$	24.34	24.4	130
2 $Th(C_9H_6NO)_4 \cdot (C_9H_6N)_2O$	24.60	24.86	142
4 $Th(C_9H_6NO)_4 \cdot (C_9H_6N)_2O$	26.48	26.62	245
$Th(C_9H_6NO)_4$	28.71	28.82	345

ment constant, pour décroître ensuite de façon irrégulière jusqu'à 275°. Un ralentissement très net est observé entre 142 et 175° et un palier assez court entre 232 et 245°. Le palier qui s'amorce à 275° se maintient jusqu'à 345° environ et au delà se produit la décomposition de l'oxinate qui conduit à l'oxyde ThO₂ (obtenu bien avant 700°).

D'après les calculs de perte de poids correspondant aux différentes étapes de cette analyse thermogravimétrique, on peut admettre :

1. que le composé séché à la température ordinaire répond sensiblement à la formule Th(C₉H₆NO)₄. (C₉H₆NOH), sans eau de cristallisation. Il demeure très stable jusque vers 80° mais c'est surtout après 136° qu'il perdrait probablement une molécule d'eau pour deux molécules d'oxinate suivant l'équation :



ce dernier composé correspondant au palier incliné 142-175° et qui, perdant encore une molécule d'éther de dioxyquinolyl, donnerait le composé 4 Th(C₉H₆NO)₄ (C₉H₆N)₂O décelé par le palier 232-245°.

C'est finalement à partir de 275° seulement et jusqu'à 345° que nous obtenons le palier de stabilité de l'oxinate normal Th(C₉H₆NO)₄, donc à une température nettement supérieure à celle indiquée par BERG.

Il faut remarquer toutefois qu'étant donnée l'inclinaison des paliers observés au dessus de 140° les composés intermédiaires que nous indiquons n'ont qu'une faible stabilité et un chauffage prolongé en-dessous de 275° permet très certainement d'obtenir l'oxinate normal. Néanmoins nous préconisons pour l'obtenir à coup sûr et de façon rapide, le chauffage à 300°.

CONCLUSIONS

Il est bien évident que les résultats que nous venons d'exposer présentent d'abord un intérêt en chimie analytique puisqu'ils montrent que tous les oxinates que nous avons étudiés, à l'exception de ceux de titane et de zirconium, se présentent sous forme de composés définis très peu solubles et pouvant par conséquent servir au dosage des cations. D'autre part, l'analyse thermogravimétrique nous a permis de préciser les conditions de température exactes pour le séchage ou la déshydratation de ces précipités, c'est-à-dire pour réaliser des opérations gravimétriques sûres.

D'autres remarques se dégagent encore de cette étude. Tous les oxinates des cations bivalents examinés cristallisent avec deux molécules d'eau, qui s'éliminent simultanément sous l'action de la chaleur; tous les autres hydrates signalés par la littérature nous paraissent plus que douteux. Parmi les trois cations trivalents étudiés, seul le thallium conduit à un oxinate hydraté, mais ce monohydrate est peu stable. Ceux de fer et d'aluminium précipitent à l'état anhydre mais ne peuvent être séchés à température ordinaire contrairement aux autres oxinates hydratés ou anhydres; l'eau „d'humidité" est donc tout de même liée

Bibliographie p. 285.

avec une certaine solidité sur ces deux composés. Enfin nous n'avons observé que dans le cas du thorium, la possibilité de fixation de 4 restes d'oxine sur le métal; cet oxinate étant également le seul à comporter de l'oxine de cristallisation comme ceci avait déjà été signalé.

Il nous semble intéressant de mentionner dès à présent que l'on peut interpréter, dans une certaine mesure, les remarques que nous venons de faire en comparant les rayons ioniques des cations étudiés mais nous nous réservons de revenir sur ce point de façon plus précise lorsque des essais, encore en cours, seront terminés.

Enfin, tous les oxinates définis que nous avons étudiés commencent à se décomposer à des températures comprises entre 300 et 375°. Celui de thallium fait exception avec une température de décomposition beaucoup plus basse (165°), il est peut être possible que la solidité de l'édifice moléculaire soit compromise par une réduction de Tl^{+3} en Tl^{+} ou même en métal puisque c'est finalement sous cette forme que se présente le résidu de la pyrolyse. Dans tous les autres cas le résidu final de calcination de l'oxinate est toujours l'oxyde du métal même si à un moment donné (Ni, Co, Fe) il s'est formé, dans le milieu réducteur que constituent les produits de décomposition de l'oxine, du métal. Ce dernier très divisé se réoxyde rapidement ensuite. La pyrolyse complète de l'oxinate et l'obtention finale de l'oxyde est en général suffisamment rapide à 700° sauf dans le cas de l'oxinate de cadmium pour lequel nous avons dû chauffer un peu plus fort pour atteindre le poids constant au bout d'un temps raisonnable.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont utilisé l'analyse thermogravimétrique pour fixer les compositions des précipités d'oxinates de Mg, Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Fe, Al, Tl, Ti, Zr, V, Mo, W, Th, ainsi que les domaines de stabilité des hydrates et des composés anhydres. Ils ont montré que tous peuvent être utilisés dans l'analyse gravimétrique sauf ceux de Ti et Zr qui se présentent sous forme de mélanges de composition variable. De nombreuses corrections ont été apportées aux données antérieures en ce qui concerne l'existence des hydrates et les domaines de stabilité des différentes combinaisons.

SUMMARY

By thermogravimetric analysis, the authors have ascertained the composition of oxinate precipitates; the compounds examined were these of: Mg, Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Fe, Al, Tl, Ti, Zr, V, Mo, W, Th. Regions of stability for hydrates and anhydrous compounds were also established. It was proved that all of these oxinates could be used in gravimetric analysis except those of Ti and Zr which appeared to be mixtures of variable composition. The previous information about hydrates and stability of different compounds have thus received a certain number of modifications.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse haben die Verfasser die Zusammensetzung einer Reihe von Oxinaten (Mg, Cu, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Fe, Al, Tl, Ti, Zr, V, Mo, W, Th) sowie die Temperaturgrenzen, innerhalb derer die Hydrate und die wasserfreien Verbindungen beständig sind, festgestellt. Es wurde gezeigt,

Bibliographie p. 285.

dass alle untersuchten Oxinate in der thermogravimetrischen Analyse verwendet werden können, mit Ausnahme der Oxinate von Ti und Zr, welche Gemische von wechselnder Zusammensetzung darstellen. Frühere Angaben über die Existenz der Hydrate und die Beständigkeit der verschiedenen Verbindungen wurden vervollständigt oder richtiggestellt.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ G. BALANESCU, *Z. anal. Chem.*, 101 (1935) 101.
- ² G. BALANESCU, *Ann. Chim. anal. appl.*, 12 (1930) 259.
- ³ R. BERG, *Die Analytische Verwendung von o-Oxychinolin „Oxin“ und seiner Derivate*. 2. Aufl. Stuttgart (1938) p. 65.
- ⁴ R. BERG, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 23.
- ⁵ R. BERG, *Z. anal. Chem.*, 70 (1927) 341.
- ⁶ R. BERG, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 171.
- ⁷ R. BERG, *Z. anal. Chem.*, 71 (1927) 321.
- ⁸ R. BERG, *Z. anal. Chem.*, 76 (1929) 202.
- ⁹ R. BERG ET M. TEITELBAUM, *Z. anal. Chem.*, 81 (1930) 1.
- ¹⁰ G. CHARLOT ET D. BEZIER, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale* 2 éd. Paris (1949) p. 231.
- ¹¹ CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 341.
- ¹² TH. DUVAL ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 50.
- ¹³ TH. DUPUIS ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 203.
- ¹⁴ TH. DUPUIS, J. BESSON ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 603.
- ¹⁵ F. FEIGL ET L. BAUMFELD, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 83.
- ¹⁶ J. F. FLAGG, *Organic Reagents*. New York (1948) p. 160.
- ¹⁷ H. R. FLECK ET A. M. WARD, *Analyst*, 58 (1933) 388.
- ¹⁸ S. HALBERSTADT, *Z. anal. Chem.*, 92 (1933) 86.
- ¹⁹ C. C. MILLER ET I. C. McLENNAN, *J. Chem. Soc.*, (1940) 656.
- ²⁰ A. D. MITCHELL ET A. M. WARD, *Modern Methods in quantitative Chemical Analysis*, 1st Ed. (1922).
- ²¹ R. MONTEQUI, *Anales Soc. Esp. phys. Quim.*, 30 (1932) 567.
et R. MONTEQUI ET M. GALLEGO, *Anales Soc. Esp. phys. Quim.*, 32 (1934) 134.
- ²² S. PELTIER ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 353.

Reçu le 24 octobre 1949