

Laboratoire de Chimie B. Sorbonne. Paris 5.

## Sur les courbes de thermolyse des précipités décrits dans le livre de Hecht et Donau.

Par

Clément Duval.

Avec 91 figures.

(Reçu le 18 juillet 1950.)

« La chimie analytique devrait même englober tout ce qui est mesures en chimie. » G. Urbain.

*Introduction* — En 1940, F. Hecht et J. Donau ont publié chez Springer à Vienne, un excellent traité intitulé

«Anorganische Mikrogewichtsanalyse»

dans lequel les auteurs, après une partie générale très bien faite, rapportent une centaine de monographies relatives aux microgravimétries connues à l'époque. Ce livre m'a rendu beaucoup de services et nul doute que sans la guerre, il eût maintenant dépassé le cap de sa quatrième édition. Je songe seulement à la deuxième et je pense avoir apporté, à ma façon et de deux manières, une contribution à la microgravimétrie. L'une regarde le passé et critique les méthodes existantes. L'autre se tourne vers l'avenir et peut suggérer aux futurs chercheurs des procédés microgravimétriques nouveaux, choisis parmi les méthodes macrogravimétriques qui ont été sélectionnées.

Depuis plus de trois ans, en effet, avec quatorze collaborateurs\*, en utilisant la thermobalance de Chevenard, j'ai tracé la courbe de gain ou de perte de poids de tous les précipités (931 au 15 mai 1950), proposés avec plus ou moins de succès, pour effectuer la gravimétrie ou la microgravimétrie minérale. Cette étude est en cours de publication dans *Analytica Chimica Acta*.

\* Jean Besson, Pierre Champ, Monique de Clercq, Thérèse Dupuis, Raymond Duval, Pierre Fauconnier, Yvette Marin, Josette Morandat, André Morette, Simonne Panchout, Simonne Peltier, Janine Stachtchenko, Suzanne Tribalat, Nguyen Dat Xuong.

*Mode opératoire.* — L'appareil utilisé est décrit dans une publication récente de cette revue<sup>1</sup>. Je voudrais seulement préciser ici, le mode opératoire déjà donné<sup>2</sup>. Les précipités ont été préparés en suivant rigoureusement les indications des auteurs qui les ont utilisés. On les prend encore légèrement chargés du dernier liquide de lavage (eau, alcool, acétone, ether, etc.) ou d'une substance occluse au cours de la précipitation, substance qui doit disparaître pendant la calcination.

Dans chaque cas, j'ai fait des observations complémentaires sur la façon de précipiter, d'adhérer aux parois des vases, de filtrer plus ou moins bien et vérifié la quantitativité de la précipitation à l'aide des réactifs sélectionnés dans les deuxième et quatrième Rapports de la *Commission des Réactifs nouveaux de l'Union internationale de Chimie*.

Les précipités, légèrement humides, sont d'abord pasés (pour contrôle) sur une balance au  $\frac{1}{100}$  mg, puis, disposés dans un creuset à fond plein (de porcelaine, de silice ou de platine, suivant les cas) et enfin chauffés progressivement de 20 à 1000° (à moins qu'ils n'explosent avant). Le mode d'échauffement dans le four électrique, peut se faire suivant la loi et suivant la vitesse désirées. De plus, à tout instant, il est possible de placer le four au régime de température constante (entre  $\frac{1}{10}$  et 1° près). Pendant ce chauffage, sur un cylindre tournant, la courbe de gain ou de perte de poids s'inscrit automatiquement, les températures ou les temps étant marqués directement par l'appareil. Sur un papier de format 24 × 30 cm, on lit les variations de poids en ordonnées, les températures ou les temps en abscisses. En moyenne, une variation de 50 mg correspond à un déplacement vertical du spot de 25 mm. Il est d'ailleurs facile d'augmenter encore cette sensibilité. Il m'a été donné de réaliser des traits d'épaisseur  $\frac{1}{10}$  mm, ce qui correspond à 0,2 mg. Les pesées initiales varient de 0,1 g à 1 g, mais, se tiennent ordinairement vers 0,250 g. En moyenne, l'erreur de lecture ainsi faite est 0,2/250.

Le résidu du chauffage est toujours pesé pour contrôle sur la même balance au  $\frac{1}{100}$  mg; il a fallu très souvent analyser qualitativement et quantitativement ce résidu, examiner la vitesse avec laquelle il reprend l'eau, etc.

Lorsqu'une courbe possède au moins un palier horizontal, on peut être assuré que la substance présente un poids constant entre des limites précises de température. C'est évidemment entre ces limites que l'opérateur doit travailler pour obtenir de bons résultats. Si la courbe va sans cesse en décroissant, il est bien évident qu'elle ne peut être utilisable pour l'analyse.

L'erreur la plus fréquente est de croire qu'une substance est toujours nécessairement sèche à 105°. Certains auteurs semblent avoir adopté une température uniforme pour tous leurs dosages (Exemple: 132° pour *Winkler*). Signalons une fois de plus un fait bien connu: les thermomètres à mercure des étuves à gaz donnent des indications fausses au cours du temps, ce qui explique, en partie, les désaccords avec les nombres que j'ai mesurés à l'aide du thermocouple.

Chacun connaît les erreurs journalières que l'on fait en laissant refroidir une substance dans le dessiccateur, la portant sur le plateau de la balance, chauffant et pesant de nouveau jusqu'à poids constant. Avec la technique que j'ai instituée, la substance n'est pas sortie du four; à chaque instant, elle communique au papier photographique son poids constant. J'ai toujours obtenu d'excellents résultats en faisant ultérieurement le séchage ou la calcination dans les limites de température données sur les paliers de la courbe. D'une manière générale, les chimistes chauffent beaucoup trop haut

et beaucoup trop longtemps les creusets. En les abandonnant ainsi sans contrôle dans la flamme du gaz, ils sont dans la même situation qu'un aveugle sans chien ou sans bâton.

La courbe étant tracée, il peut être donné d'y déceler des méthodes de pesée plus sûres ou plus intéressantes que celles fournies par l'auteur du mémoire. Nous ne pouvons que recommander aux microchimistes qui découvrent une nouvelle réaction de tracer la courbe de thermolyse; ils sauront immédiatement si la méthode est bonne et entre quelles températures s'étend le palier de poids constant.

*Considérations générales* — J'ai donc relevé les courbes de thermolyse de tous les précipités dont *Hecht* et *Donau* ont reproduit le mode opératoire. Pour chacune, j'ai contrôlé si les températures données par les auteurs étaient correctes, sinon, je les ai corrigées. En outre, j'ai trié les bonnes et les mauvaises méthodes. Pour certains ions, il s'est trouvé qu'elles étaient toutes, à mon avis, à rejeter. Il fallait donc les remplacer par d'autres. J'ai alors choisi parmi toutes les méthodes connues pour cet ion celles qui donnent satisfaction et que les auteurs futurs devront adapter de préférence pour la microgravimétrie. De plus, certains ions ne comportaient aucune microgravimétrie; j'ai indiqué dans quelle voie, il fallait se diriger pour arriver, tout de suite, au bon résultat.

Nos différentes monographies seront faites sur le modèle de celle de l'argent, ce qui évitera beaucoup de redites.

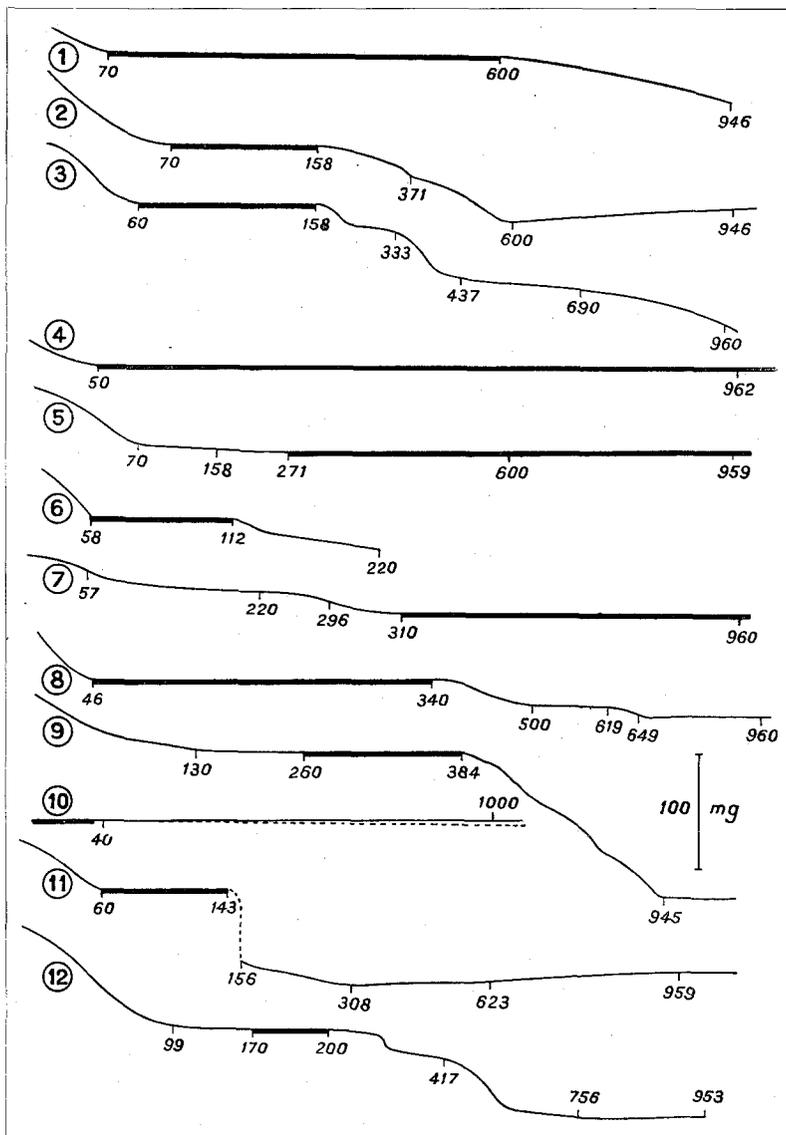
### *Argent*<sup>3</sup>.

*Hecht* et *Donau* proposent (page 146) les réactifs groupés dans la première colonne avec la référence de l'auteur de la méthode; la deuxième colonne contient la formule sous laquelle on obtient le précipité après séchage ou calcination. La troisième colonne contient les limites de température révélées sur nos courbes tracées avec la thermobalance. L'indication de ces courbes est fournie dans la colonne quatre. A la suite du nom de l'ion, nous disposons une référence qui est celle de la publication dans laquelle, nous avons étudié toutes les méthodes gravimétriques relatives à cet ion en macro et microgravimétrie.

Chlorure de sodium <sup>4</sup> .....	ClAg	70 à 600°	Fig. 1
Rhodanine <sup>5</sup> .....	AgC <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ONS <sub>2</sub>	60 à 158°	Fig. 2
Sulfate de cuivre + Propylène diamine <sup>6</sup> .....	[AgI <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Cu pn <sub>2</sub> ]	40 à 155°	Fig. 3
Acide sulfurique et électrolyse <sup>7</sup> .....	Ag	15 à 950°	Fig. 4

Les températures indiquées par les auteurs sont correctes. Toutefois, dans le cas de la précipitation avec le sulfate de cuivre et la propylène diamine, il est inutile de s'astreindre au séjour du produit, à froid, dans

le dessiccateur, opération dont la fin est toujours douteuse. Le complexe est, en effet, stable de 40 à 155°.



Courbes de thermolyse des précipités analytiques.

Fig. 1. Chlorure d'argent. Fig. 2. Complexe d'argent et de rhodanine. Fig. 3. Argento-iodure de cupri-propylènediamine. Fig. 4. Argent déposé par électrolyse. Fig. 5. Sulfate de plomb. Fig. 6. Pierolonate de plomb. Fig. 7. Phosphate de plomb. Fig. 8. Peroxyde déposé par électrolyse. Fig. 9. Oxinate de cadmium. Fig. 10. Cadmium déposé par électrolyse. Fig. 11. Complexe de cuivre et de benzoïnoxime. Fig. 12. Dibromo-oxinate de cuivre.

Il n'y a pas d'inconvénient à chauffer sur une flamme de gaz, la micro-cathode recouverte du dépôt d'argent, contrairement à ce qui se passe avec le cuivre, le cobalt, le cadmium, le zinc, l'or, etc., métaux qui se combinent à l'oxygène ou l'absorbent. Toutefois, cela n'est valable que pour l'argent électrolytique ou celui qui provient de la solution ammoniacale de chlorure cuivreux. Dans le cas où le métal est précipité par la vitamine C, le formaldéhyde, l'hydroxylamine, l'acide hypophosphoreux, le cadmium, l'aluminium, etc, le poids d'argent ne reste pas constant. Dans l'exemple particulier du formaldéhyde et de l'ammoniaque, le dépôt dit « argent réduit » est, formé, comme nous l'avons montré, par un produit de substitution de la dihydroxyméthylamine  $\text{HOCH}_2\text{—NAg—CH}_2\text{OH}$  qui n'est complètement dissocié qu'au-dessus de  $500^\circ$ .

Il est certain que pour doser l'argent en microanalyse, l'iode est à préférer au chlorure, puisque le coefficient analytique du métal est plus faible. On doit alors sécher entre  $60$  et  $900^\circ$ . Il est remarquable de constater que des trois sels  $\text{ClAg}$ ,  $\text{BrAg}$ ,  $\text{IAg}$ , c'est le bromure qui se montre le plus stable.

Nous laissons de côté les procédés à la thionalide, à l'acide oxalique en tant que conduisant à l'argent métallique, la précipitation par l'arséniat de sodium seul et par l'acide sélénieux. Par contre, nous pensons que les procédés suivants pourront servir en microanalyse, en donnant a préférence au dernier à cause du facteur analytique favorable pour l'argent.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Hydrogène sulfuré . . . . .	$\text{SAg}_2$	$69\text{—}615^\circ$
Thiosulfate de sodium . . . .	$\text{SAg}_2$	$129\text{—}649^\circ$
Acétate de thallium + Arséniat de sodium . . . . .	$\text{AsO}_4\text{TlAg}_2$	$20\text{—}846^\circ$
Acide oxalique . . . . .	$\text{C}_2\text{O}_4\text{Ag}_2$	au-dessous de $101^\circ$
Cyanure de potassium . . . .	$\text{CNAg}$	au-dessous de $237^\circ$
Thiocyanate de potassium . .	$\text{SCNAg}$	au-dessous de $224^\circ$
Chromate de potassium . . . .	$\text{CrO}_4\text{Ag}_2$	$92\text{—}812^\circ$
Thiocyanate de cobalti-thiocyanatodiéthylènediamine	$[\text{Ag}(\text{SCN})_2][\text{Co En}_2(\text{SCN})_2]$	au-dessous de $144^\circ$

Plomb<sup>8</sup>.

Acide sulfurique <sup>9</sup> . . . .	$\text{SO}_4\text{Pb}$	$271$ à $959^\circ$	Fig. 5
Acide picrolonique <sup>10</sup> . . .	$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_4)_2\text{Pb} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	$58$ à $112^\circ$	Fig. 6
Phosphate diammonique <sup>11</sup> . . . . .	$\text{P}_2\text{O}_7\text{Pb}_2$	au-dessous de $310^\circ$	Fig. 7
Acide azotique et électrolyse <sup>12</sup> . . . . .	$\text{PbO}_x$	au-dessous de $340^\circ$	Fig. 8

Pour le sulfate, la température de 600° est correcte, mais non exclusive. L'enregistrement (Fig. 5) montre une ligne droite horizontale de 271° à 959°; il n'y a pas à craindre la production de sulfate basique au-dessous.

La méthode au picrolonate est à recommander à tous les points de vue (bas facteur analytique, facile filtrabilité, quantitativité), mais, les températures de 130—140° indiquées pour le séchage sont un peu trop hautes; on voit sur l'enregistrement (Fig. 6) que le picrolonate de plomb n'est stable que jusqu'à 112°; il est vrai que la perte de poids est peu sensible jusqu'à 220° (explosion).

Pour la précipitation en phosphate suivant *Moser et Reif*, je ne suis pas d'accord; avec ou sans acide sulfosalicylique, j'obtiens la même composition  $\text{PO}_4\text{HPb}$ , et, par suite, la même courbe de pyrolyse (Fig. 7). A 150°, et jusqu'à 310°, on obtient bien un poids constant, mais, il s'agit bien du phosphate  $\text{PO}_4\text{HPb}$  qui perd régulièrement de l'eau, de 310° à 355°, en fournissant le pyrophosphate  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Pb}_2$ . J'émetts donc des doutes sur la méthode de *Moser et Reif*.

L'électrolyse en creuset-anode à fourni un peroxyde pour lequel on a bien  $\text{Pb}/\text{PbO}_x = 0,8627$ , résultat habituel. Au-dessus de 340°, on observe une perte d'oxygène et le passage en oxyde  $\text{PbO}$ .

La pesée sous forme de dibromo-oxinate  $(\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{ON})_2\text{Pb}$  serait intéressante en raison du facteur analytique 0,2554 le plus faible connu pour le plomb, mais, il faut sécher, à froid, dans le dessiccateur. Des diverses méthodes signalées ci-dessous qui conduisent à des courbes avec palier, la plus recommandable est la pesée sous forme de complexe interne avec la thionalide qui constitue avec le sulfure, le dérivé du plomb le plus insoluble qui soit utilisé en gravimétrie.

Remarquons que le peroxyde obtenu avec l'eau oxygénée possède bien la formule  $\text{PbO}_2$  (ancien  $\text{Pb}_5\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); il diffère de l'oxyde puce et des autres peroxydes. La pesée en iodate serait intéressante (facteur 0,3153) mais non celle en periodate qui ne présente pas de courbe avec palier. Le dosage en sulfure, en raison de l'insolubilité de ce sel, s'impose, mais, le réglage de l'étuve devra se faire avec soin en raison de l'étroitesse du palier.

Je mets sur un pied d'égalité les méthodes au phtalate, au gallate et à l'antranilate. Si l'on chauffe le complexe avec la salicylaldoxime, il faut avoir soin de ne pas dépasser 180°, sinon, il se dégage un produit éminemment toxique ainsi qu'une odeur tenace et désagréable.

Les méthodes au mercaptobenzothiazole et au mercaptobenzimidazole s'équivalent, mais, le premier réactif est plus accessible.

En résumé, les méthodes citées par *Hecht et Donau* sont convenables sauf les retouches à faire au phosphate. De plus, en ce qui concerne la dépense, l'emploi de la thionalide doit l'emporter sur celui de l'acide picrolonique.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Eau oxygénée .....	PbO <sub>2</sub>	100—120°
Ammoniaque .....	Pb(OH) <sub>2</sub>	155—410°
Iodate de potassium .....	(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pb	au-dessous de 400°
Hydrogène sulfuré .....	SPb	97°5—107°2
Carbonate de sodium .....	CO <sub>3</sub> Pb	au-dessous de 142°
Acide oxalique .....	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pb	50—300°
Phtalate de sodium .....	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pb	288—320°
Acide gallique .....	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub>	au-dessous de 152°
Anthranilate de sodium .....	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pb	au-dessous de 198°
Salicylaldoxime .....	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> NPb	45—180°
Mercaptobenzimidazole .....	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> CS)PbOH	97—172°
Thionalide .....	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> (CNS) <sub>2</sub> Pb	71—134°
Mercaptobenzothiazole .....	(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pb	au-dessous de 120°

Cadmium<sup>13</sup>.

Hydroxy-8 quinoléine <sup>14</sup> .....	(C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> ON) <sub>2</sub> Cd	280—384°	Fig. 9
Electrolyse <sup>15</sup> .....	Cd	20°	Fig. 10

L'oxinate de cadmium est l'un des plus stables qui soient connus. On observe à 130°, un changement brusque de perte de poids qui pourrait faire croire à la déshydratation totale; il n'en est pas rigoureusement ainsi et de 130 à 280°, on observe encore une minime perte d'eau. Pour obtenir des nombres tout à fait rigoureux, il faut maintenir le microcreuset ou le becher-filtre entre 280° et 384°, dans le bloc ou le four électrique.

Le cadmium électrolytique gagne de l'oxygène dès la température ordinaire. Déjà à 60°, le gain est 1/100; une partie de l'oxygène reste combinée après refroidissement.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Potasse .....	Cd(OH) <sub>2</sub>	89—170°
Acide sulfurique .....	SO <sub>4</sub> Cd · H <sub>2</sub> O	68—120°
Iodure de potassium + + hydrazine .....	I <sub>2</sub> [Cd(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	70—166°
Phosphate d'ammonium .....	PO <sub>4</sub> CdNH <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	90—122°
Molybdate d'ammonium .....	MoO <sub>4</sub> Cd	82—250°
Chlorure d'ammonium + + pyridine .....	Cl <sub>2</sub> [Cd(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> ]	au-dessous de 70°
Thiocyanate + Pyridine .....	(SCN) <sub>2</sub> · Cd(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)	77—101°
Bromure de potassium + + brucine .....	[CdBr <sub>4</sub> ][(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	120—250°
Sel de Reinecke + Thiourée .	[Cr(CNS) <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Cd(CSN <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	au-dessous de 167°
Acide quinoléine-carbo- xylique-8 .....	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Cd	89—263°
Acide quinaldinique .....	(C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>2</sub> Cd	66—197°

Parmi les nombreuses autres méthodes pouvant servir à doser correctement le cadmium, nous ne citerons que les suivantes en donnant la préférence aux procédés à la brucine, à l'acide quinoléine-carboxylique-8, à l'acide quinaldinique et à l'iodure de potassium-hydrazine.

Cuivre<sup>16</sup>.

Benzoinoxime <sup>17</sup> . . . . .	Cu(C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N)	60—143°	fig. 11
Dibromo-5,7 oxine <sup>18</sup> . . . . .	Cu(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ON) <sub>2</sub>	170—200°	fig. 12
Salicylaldoxime <sup>19</sup> . . . . .	Cu(C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub>	50—150°	fig. 13
Acide quinaldinique <sup>20</sup> . . . . .	Cu(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	50—105°	fig. 14
id. . . . .	Cu(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub>	130—273°	id.
Electrolyse <sup>21</sup> . . . . .	Cu	au-dessous de 67°	fig. 15

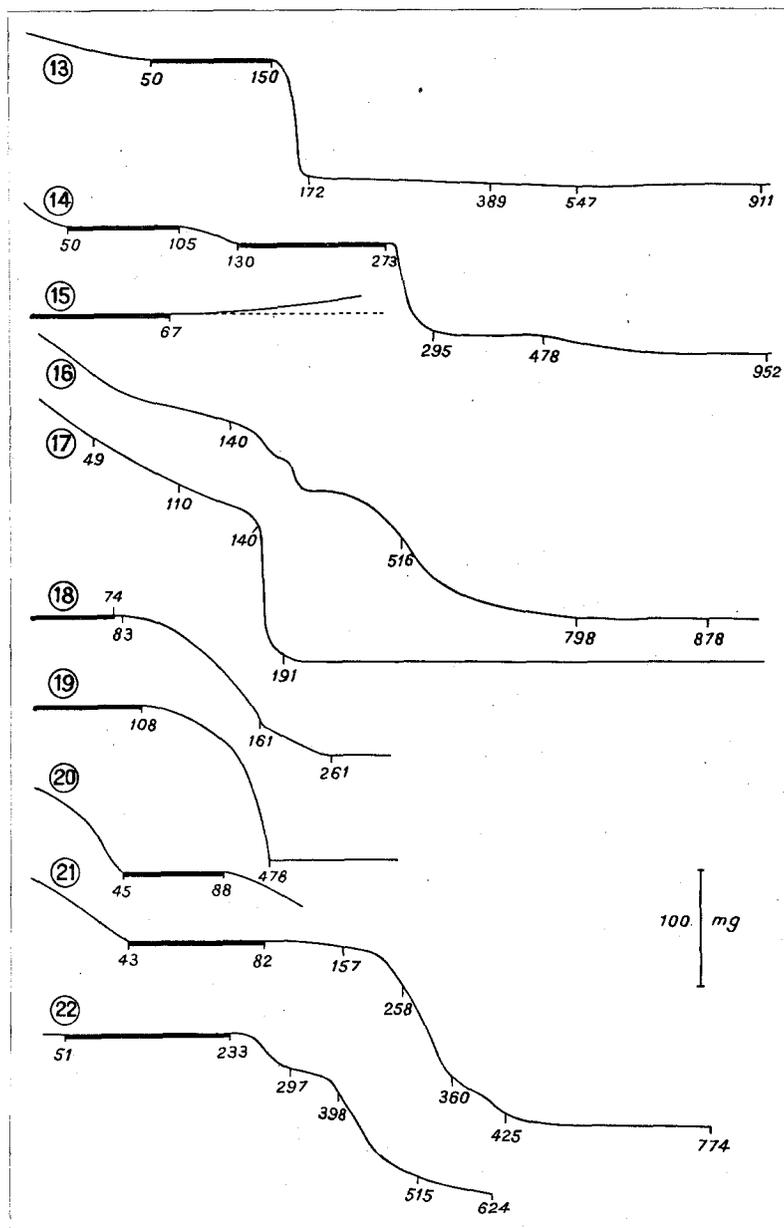
Nous sommes d'accord avec les auteurs divers qui ont utilisé ces précipités, mais, il nous semble utile de préciser un point de la pyrolyse du quinaldinate. Alors que *Rây* et *Bose* indiquent de le sécher à 125°, la courbe de la figure 14 montre un palier horizontal jusqu'à 125°, s'accordant avec la formule du monohydrate Cu(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, puis, de 105° à 130°, on observe la perte de la molécule d'eau; alors, de 130° à 273°, s'étend le palier également bien horizontal, relatif au sel anhydre. Le résidu à 800° possède la formule CO<sub>3</sub>Cu · CuO, comme le minéral appelé *mysorine*.

La facile oxydation du cuivre électrolytique montre que la cathode ne doit jamais être flambée, mais, disposée dans l'étuve au-dessous de 67°, après rinçage avec l'alcool. Le gain d'oxygène observé à 235° est 20,0 mg pour 100,5 mg de cuivre déposé.

La figure 11 montre un fait curieux après la destruction de la matière organique; à 308°, pendant un temps très court, il ne reste dans le creuset, au contact de l'atmosphère réductrice du four, que du cuivre métallique. Bien entendu, ce cuivre s'oxyde aussitôt, et à 959° on arrive à l'oxyde cuivrique CuO.

Signalons maintenant que les complexes avec le cupferron et le néocupferron sont stables pour le cuivre (et le fer) jusqu'au voisinage de 100°. Les précipités avec l'oxine, le sulfate de biguanide, la thionalide, l'acide quinoléine-carboxylique-8, le mercaptobenzothiazole et surtout l'isoquinoléine nous ont donné d'excellents résultats.

Nous rejetons, par contre, d'une façon absolue, pour le cuivre, l'emploi de l'hydrogène sulfuré, du dithiocarbonate, de l'acide amino-3 naphtoïque, de l' $\alpha$ -nitroso  $\beta$ -naphtylamine, de la  $\beta$ -nitroso  $\alpha$ -naphtylamine, de la pipéronaloxime, du benzotriazole, du nitrobenzimidazole, de la dicyandiamidine, de la dimine, du thiocyanate avec les bases comme la benzidine, l'*o*-tolidine, l'*o*-dianisidine et l' $\alpha$ -naphtylamine, enfin, de la sulfo-5 oxine.



Courbes de thermolyse des précipités analytiques.

Fig.13. Complexe de cuivre avec la salicylaldoxime. Fig.14. Quinaldinate de cuivre. Fig.15. Cuivre déposé par électrolyse. Fig.16. Oxinate de bismuth. Fig.17. Pyrogallate de bismuth. Fig.18. Mercuré déposé sur une cathode d'or. Fig.19. Sulfure de mercure. Fig.20. Iodure mercurique. Fig.21. Mercuriodure de cupridiéthylenediamine. Fig.22. Perrhénate de nitron.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température	
Acide sulfurique .....	SO <sub>4</sub> Cu	183—560°	
id. ....	CuO	vers 950°	
Hexaméthylène tétramine...	CuO · 2 H <sub>2</sub> O	au-dessous de 90°	
Hydrazine .....	Cu	50—97°	
Hydroxylamine .....	Cu <sub>2</sub> O	au-dessous de 145°	
Acide iodique .....	(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu	210—352°	
Acide anthranilique .....	(NH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu	90—225°	
Acide bromo-5 anthranilique	(NH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br—CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu	90—204°	
Cupferron .....	Cu(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	au-dessous de 107°	
Néocupferron .....	Cu(C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	au-dessous de 89°	
α-Nitroso β-naphtol .....	Cu(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O NO) <sub>2</sub>	62—172°	
Oxine .....	Cu(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON) <sub>2</sub>	66—269°	
Dichloro-5,7 oxine .....	Cu(C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ON) <sub>2</sub>	63—177°	
Acide quinoléine-carboxy- lique-8 .....	Cu(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub>	110—221°	
Sulfate de biguanide .....	SO <sub>4</sub> Cu(C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	94—146°	
Thionalide .....	Cu(C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ONS) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	81—121°	
id. ....	Cu(C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ONS) <sub>2</sub>	148—167°	
Mercaptobenzothiazole .....	Cu(C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NS <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	au-dessous de 145°	
Bichromate + Pyridine .....	CuCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>4</sub>	au-dessous de 64°	
Thiocyanate + Pyridine .....	Cu(SCN) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub>	au-dessous de 46°	
Mercuriiodure + En .....	[CuEn <sub>2</sub> ][HgI <sub>4</sub> ]	voir fig. 21	
Mercuriiodure + Pn .....	[CuPn <sub>2</sub> ][HgI <sub>4</sub> ]	au-dessous de 157°	
Thiocyanate + Isoquinoléine	(SCN) <sub>2</sub> [Cu(C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N) <sub>2</sub> ]	50—80°	

Bismuth<sup>22</sup>.

Oxine <sup>23</sup> .....	Bi(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	aucune	fig. 16
Pyrogallol <sup>24</sup> .....	Bi(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )	aucune	fig. 17

*Hecht et Reissner*<sup>23</sup> ont proposé la pesée de l'oxinate, après séchage à 140°; on remarque qu'à cette température, la courbe 16 est rapidement décroissante.

De même, la courbe (Fig. 17) relative au pyrogallate jaune C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Bi est décroissante jusqu'à 140° où se produit une brusque décomposition avec libération d'oxyde de carbone. Il faut donc sécher à 20°, par un courant d'air comme l'ont indiqué *Strebinger et Flaschner*<sup>24</sup>.

Parmi les 36 méthodes actuellement connues pour doser pondéralement le bismuth, nous sélectionnons les suivantes, et parmi elles, nous accordons la préférence à celle de *Majumdar* avec le phényldithiobiazolone thiol.

Nous éliminons d'office les précipitants suivants: glucose, acide hypophosphoreux, hydrogène sulfuré, thiosulfate de sodium, bichromate de potassium, molybdate d'ammonium, chromithiocyanate de potassium,

hexaméthylène tétramine, acide gallique, antipyrine-méthylène amine qui conduisent à des précipités dont les courbes de chauffage n'ont pas de palier susceptible d'être utilisé.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Formaldéhyde . . . . .	Bi	43—150°
Carbonate d'ammonium . . . . .	CO <sub>3</sub> (BiO) <sub>2</sub>	68—308°
Formiate d'ammonium . . . . .	CO <sub>3</sub> (BiO) <sub>2</sub>	45—155°
Chlorure d'ammonium . . . . .	ClBi(OH) <sub>2</sub>	au-dessous de 258°
id. . . . .	ClBiO	328—805°
Iodure de potassium . . . . .	IBiO	au-dessous de 231°
Sulfite de sodium . . . . .	SO <sub>3</sub> (BiO) <sub>2</sub>	475—946°
Acide sulfurique . . . . .	(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	236—405°
id. . . . .	SO <sub>4</sub> (BiO) <sub>2</sub>	810—975°
Phosphate diammonique . . . . .	PO <sub>4</sub> Bi	379—950°
Acide arsénique . . . . .	AsO <sub>4</sub> Bi	47—400°
Chlorure de cobaltitriéthylène- diamine + IK . . . . .	(BiI <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [CoEn <sub>2</sub> ]I	au-dessous de 188°
Thionalide . . . . .	Bi(C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ONS) <sub>3</sub>	45—134°
Acide phénylarsinique . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AsO <sub>4</sub> Bi	60—300°
Phényldithiobiazolone thiol . . . . .	(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Bi · 1/2 H <sub>2</sub> O	40—150°

Mercure<sup>25</sup>.

Electrolyse sur cathode d'or <sup>26</sup> . . . . .	Hg	au-dessous de 71°	fig. 18
Sulfure d'ammonium <sup>27</sup> . . . . .	SHg	au-dessous de 109°	fig. 19
Iodure de potassium <sup>119</sup> . . . . .	I <sub>2</sub> Hg	45—88°	fig. 20
Nitrate de cupri- diéthylènediamine <sup>120</sup> . . . . .	[HgI <sub>4</sub> ][CuEn <sub>2</sub> ]	à 20°	fig. 21

Les valeurs trouvées sont en accord avec celles des auteurs antérieurs. Pour les autres courbes relatives au mercure, nous pouvons accorder confiance aux précipités suivants qui donnent naissance à des paliers horizontaux. Nous recommandons surtout l'emploi du sel de *Reinecke* et de la thionalide.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Chlorure de cobalt + Thiocyanate . . . . .	[Hg(SCN) <sub>4</sub> ]Co	50—200°
Chromate . . . . .	CrO <sub>4</sub> Hg <sub>2</sub>	52—256°
Iodure + Chlorure de cuivre-Pn . . . . .	[HgI <sub>4</sub> ][CuPn <sub>2</sub> ]	50—157°
Iodate de potassium . . . . .	(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg <sub>2</sub>	50—175°
Thionalide . . . . .	(C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ONS) <sub>2</sub> Hg	90—169°
Reineckate . . . . .	[Cr(CNS) <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Hg	77—158°

Rhénium<sup>28</sup>.

La seule méthode microgravimétrique proposée est la formation de perrhénate de nitron<sup>29</sup>.

Nitron <sup>29</sup> .....	$\text{ReO}_4\text{H} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$	au-dessous de 250°	fig. 22
----------------------------	---	--------------------	---------

La courbe est d'ailleurs tout à fait analogue à celle du perchlorate ou du nitrate de nitron. Elle monte insensiblement jusqu'à 250° avant la destruction du sel complexe. Ceci n'est pas très grave car, ainsi que nous avons pu l'enregistrer dans des cas analogues, la quantité d'oxygène évacuée au refroidissement est rigoureusement égale à celle qui est captée par chauffage.

La précipitation du rhénium avec le chlorure de tétraphénylarsonium s'avère bien supérieure à la méthode au nitron qui n'est pas quantitative.

Arsenic<sup>30</sup>.

Mixture magnésienne <sup>31, 32</sup> ....	$\text{AsO}_4\text{MgNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	à froid	fig. 23
id. ....	$\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$	677—885°	id.
Hydrogène sulfuré <sup>33</sup> .....	$\text{As}_2\text{S}_3$	200—265°	fig. 24

Je considère la pesée de l'hexahydrate comme difficile à exécuter car la figure 23 ne présente pas de palier net pour cet hydrate. Nous sommes d'accord cependant avec *Hecht* et *von Mack*<sup>31</sup> pour les températures de calcination du pyroarséniate; ces auteurs avaient donné 800—900°; toutefois, il ne faut pas dépasser 885°; à 900°, on observe déjà une très légère perte d'arsenic.

En ce qui concerne la pesée du trisulfure précipité par l'hydrogène sulfuré ou par le xanthogénate, il faut remarquer que je n'ai jamais pu obtenir le poids constant pour  $\text{As}_2\text{S}_3$  au-dessous de 200°. *Schwarz-Bergkampff* indique 110°, température située, comme on le voit, en pleine descente sur la courbe de la figure 24.

De notre étude critique, nous ne conservons d'ailleurs que deux procédés pour le dosage pondéral de l'arsenic, avec deux formes possibles de pesée pour la méthode au plomb. Dans le cas de l'arséniate argento-thallique, *Spacu* et *Dima* suggéraient le séchage à 20°, mais, nous avons enregistré une droite rigoureusement horizontale entre 20° et 846°.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Limites de température
Nitrates d'argent et de thallium ....	$\text{AsO}_4\text{TlAg}_2$	20—846°
Nitrate de plomb .....	$\text{AsO}_4\text{HPb}$	81—269°
id. ....	$\text{As}_2\text{O}_7\text{Pb}_2$	320—1000°

Antimoine<sup>34</sup>.

Hydrogène sulfuré <sup>31</sup> . . .	$S_3Sb_2$	176 à 275°	fig. 25
Chlorure de chromi-éthylène diamine <sup>35</sup> . .	$[SbS_4][CrEn_3] \cdot 2H_2O$	au-dessous de 165°	fig. 26

Au lieu d'opérer dans un courant d'hydrogène sulfuré, puis, de gaz carbonique, dans l'étuve bien connue de *Treadwell* ou le bloc d'aluminium de *Hecht*, la courbe de thermolyse (Fig. 25) a révélé un fait intéressant que nous croyons observer pour la première fois; entre 176° et 275°, elle présente un palier rigoureusement horizontal après perte d'eau et de soufre, palier qui s'accorde bien avec la teneur  $S_3Sb_2$  contrôlée par analyse; le produit obtenu est noir et parfaitement homogène; il est toutefois plus commode de faire la précipitation à l'aide du thiocyanate d'ammonium, suivant *Rây*; le produit obtenu se montre plus pur et le palier relatif au sulfure s'étend de 170° à 292°. Bien entendu le thiocyanate présente un avantage de manipulation marqué sur l'hydrogène sulfuré.

Le chlorure de chromi-éthylène diamine perd du poids dès la température ordinaire. Il faudrait logiquement le sécher après séjour au dessiccateur, à 20°; mais, sans grande erreur, on peut sécher au-dessous de 165°; à cette dernière température, la perte de poids n'est que  $\frac{1}{300}$ .

Nous indiquerons encore 2 méthodes pour le dosage de l'antimoine:

Pyrogallol . . . . .	$C_6H_3O_3(SbOH)$	74—140°
Acide gallique . . . . .	$[C_6H_3(OH)_3CO_2](SbOH)$	114—163°

Par contre, la précipitation sous forme d'oxinate ne vaut rien.

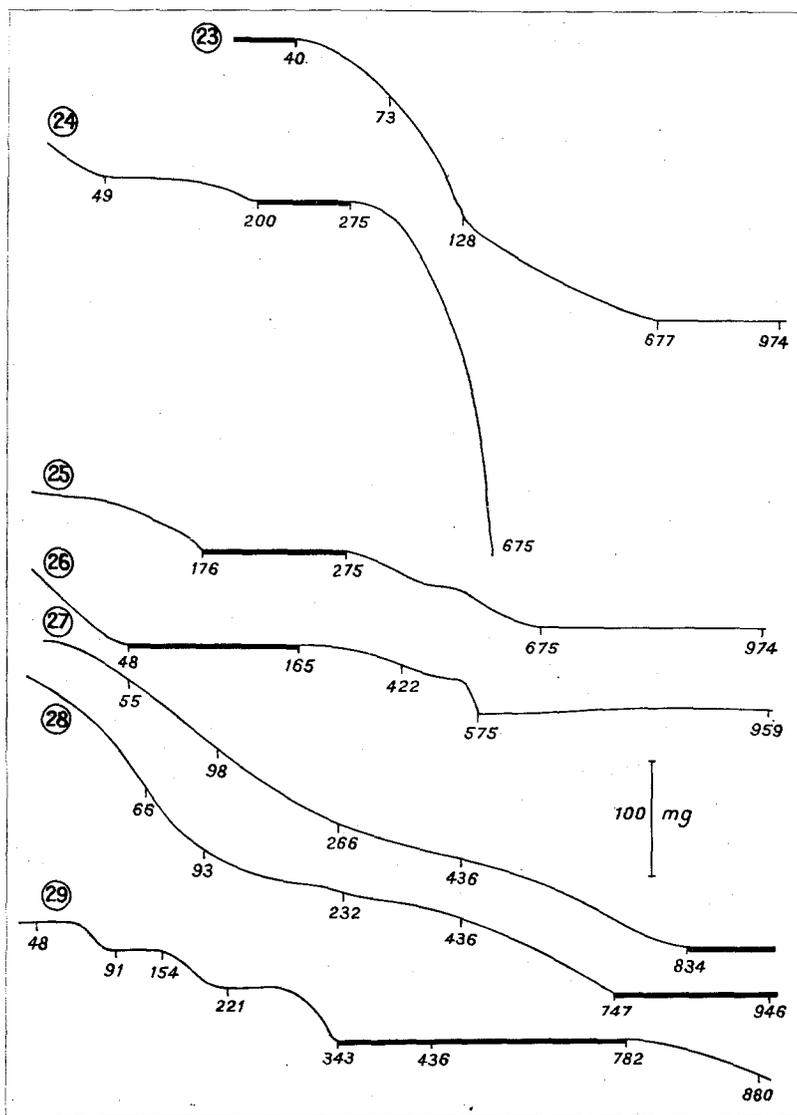
Étain<sup>36</sup>.

Ammoniaque <sup>31</sup> . . . . .	$SnO_2$	au-dessus de 834°	fig. 27
Cupferron <sup>31</sup> . . . . .	$SnO_2$	au-dessus de 747°	fig. 28

Les températures indiquées par *Hecht* et *v. Mack* sont correctes. Nous n'avons pas d'autre méthode satisfaisante à ajouter.

Molybdène<sup>37</sup>.

Nous trouvons une seule méthode proposée par *Niederl* et *Silbert*<sup>38</sup> relative à la pesée de l'anhydride  $MoO_3$ ; ces derniers recommandent de ne pas dépasser 450° sous peine de perdre de l'anhydride par volatilisation. Ces craintes ne sont pas justifiées depuis l'exécution d'un travail



Courbes de thermolyse des précipités analytiques.

Fig. 23. Arséniate ammoniaco-magnésien. Fig. 24. Trisulfure d'arsenic. Fig. 25. Trisulfure d'antimoine. Fig. 26. Stibiosulfure de chromi-triéthylènediamine. Fig. 27. Hydroxyde d'étain. Fig. 28. Cupferronate d'étain. Fig. 29. Anhydride molybdique provenant du molybdate d'ammonium.

critique d'ensemble par *T. Dupuis*<sup>39</sup> qui a montré que l'anhydride molybdique, lorsqu'il est seul, n'est pas volatil au-dessous de 782°.

Maintenu pendant 3 heures à 700°, il ne change pas de poids ou change de moins de  $\frac{1}{300}$ .

Nous proposons seulement le procédé à l'oxine, avec maintien entre 40° et 270°, du composé  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ , conformément aux données de *Balanescu*.

Sélénium<sup>40</sup>.

Le sélénium précipité par le gaz sulfureux garde un poids constant jusqu'à 272°; il se sublime brusquement dès 237° (Fig. 30). *Drew* et *Porter*<sup>41</sup> avaient proposé le séchage à 110°, ce qui est correct.

Tellure<sup>42</sup>.

La courbe de la figure 31 est relative à du tellure précipité d'un tellurite par le chlorhydrate d'hydrazine. *Drew* et *Porter*<sup>41</sup> avaient indiqué aussi 110° pour température de séchage; on voit qu'il ne faut pas dépasser 40°. Par refroidissement, le tellure divisé garde l'oxygène qu'il a fixé par échauffement.

Or<sup>43</sup>.

Nous avons étudié 34 précipitants de l'or et, parmi eux, un seul donne naissance à un composé défini, c'est le thiophénol qui fournit le composé de formule  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SAu}$  à sécher entre 20 et 157° et à utiliser avec le facteur analytique  $F = \text{Au}/\text{C}_6\text{H}_5\text{-SAu} = 0,6436$ . La plupart des autres précipitants donnent de l'or divisé qui a la propriété de fixer l'oxygène par chauffage dans l'air, environ  $\frac{1}{100}$  en poids. Fort heureusement, cet oxygène est abandonné intégralement au refroidissement. C'est peut être la raison pour laquelle *Meyer* et *Hoehne*<sup>44</sup> proposent d'effectuer une réduction dans l'hydrogène. Remarquons toutefois que si l'on se sert comme précipitant de la citarine, de l'hydroquinone, du résorcinol, du mercaptobenzothiazole, de la diméthylglyoxime, du sulfure d'ammonium, on enregistre rigoureusement une droite, l'or libéré ne captant pas d'oxygène.

Le sulfure d'or et le complexe interne avec le mercaptobenzothiazole ne sont ni stables ni définis.

Palladium<sup>45</sup>.

Diméthylglyoxime <sup>46</sup> . . . . .	$\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$	45 à 171°	fig. 33
Méthylbenzoyl glyoxime <sup>46</sup> . . . . .	$\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2)_2$	52 à 177°	fig. 34
Salicylaldoxime <sup>46</sup> . . . . .	$\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$	93 à 197°	fig. 35

La température de 110° indiquée par *Holzer* est correcte.

Métaux du Platine.

La thermobalance permettant d'effectuer les chauffages dans l'hydrogène est d'installation récente; les expériences se poursuivent.

Fer<sup>47</sup>.

Oxine <sup>9</sup> .....	Fe(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON) <sub>3</sub>	au-dessous de 284°	fig. 36
Ammoniaque <sup>9</sup> .....	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 470°	fig. 37

Les températures indiquées par *Hecht* et *Donau* sont correctes.

On pourrait, dans le premier cas, remplacer l'oxine par la dibromoxine, mais, le volume de réactif à employer est incompatible avec la technique microchimique. Le précipité de formule Fe(C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>ON)<sub>3</sub>Fe donne un palier horizontal de 72 à 95°.

Dans le deuxième cas, au lieu d'ammoniaque, il est bien préférable d'utiliser le mélange ammoniaque + hydrazine; le précipité obtenu filtre immédiatement et se trouve converti en oxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dès 346°. Voici les autres méthodes que nous préconisons pour le dosage du fer.

Formiate d'ammonium	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 296°
Acétate d'ammonium	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 242°
Cupferron .....	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (NO) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> Fe	au-dessous de 98°
Néocupferron .....	[C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (NO) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> Fe	au-dessous de 101°
Dimine .....	facteur empirique 0,039	au-dessous de 95°

Il est remarquable que personne n'ait remarqué la stabilité relative du cupferronate et du néocupferronate de fer (et de cuivre). Non seulement ces deux corps permettent de faire un dosage microchimique du fer, mais encore d'effectuer une facile séparation avec d'autres métaux à cupferronate instable. Tout à fait digne de remarque également est l'emploi de la dimine qui se trouve maintenant dans le commerce. Dans ces trois cas, il est inutile de détruire par la chaleur les complexes formés de façon à peser l'oxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

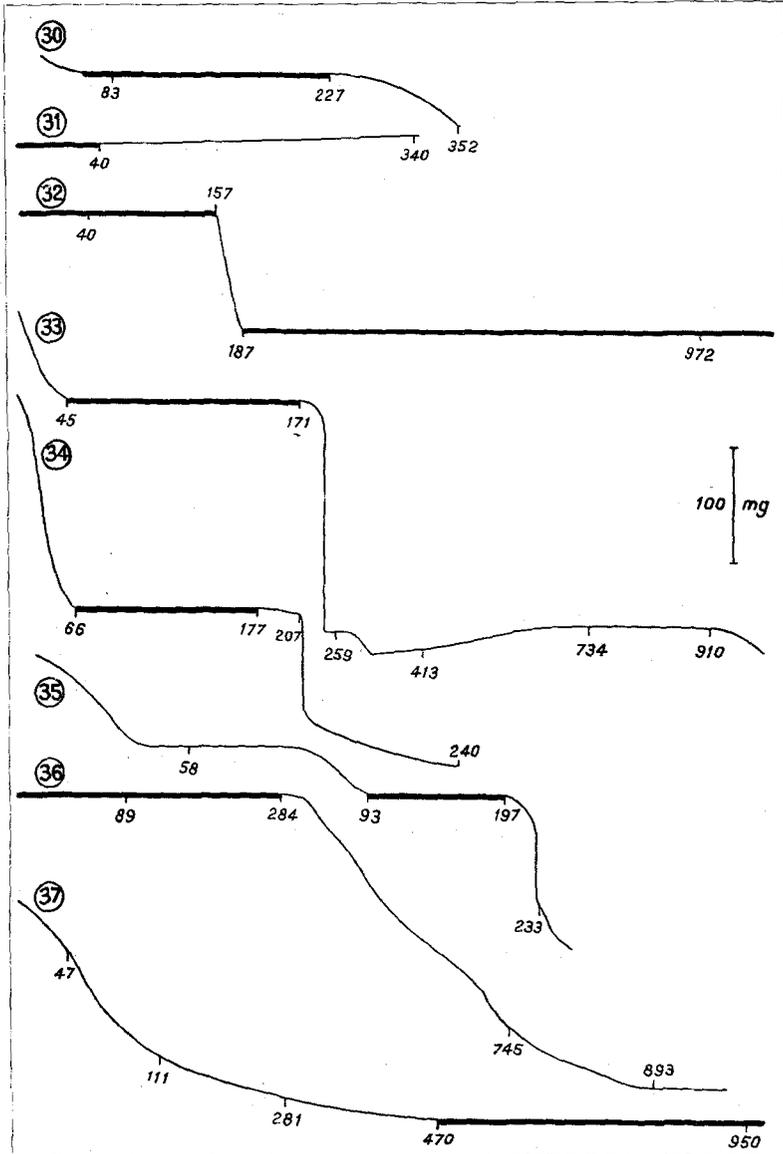
Nickel<sup>49</sup>.

Diméthylglyoxime <sup>33</sup> ...	Ni(C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	79 à 172—180°	fig. 38
Electrolyse <sup>50</sup> .....	Ni	au-dessous de 93°	fig. 39

Nous sommes d'accord avec *Hecht* et *Donau*.

On recommande habituellement de sécher le complexe rouge donné avec la diméthylglyoxime entre 110° et 120°. La courbe de la figure 38 montre que le précipité est stable de 79° à 172° et même 180° sur certains enregistrements. Cette dernière température diminue si le chauffage est plus rapide.

De toutes les autres oximes étudiées, l'avantage revient sans conteste à la cyclohexanedione dioxime (nioxime), réactif bien plus sensible, plus soluble que la diméthylglyoxime et permettant de travailler à p<sub>H</sub> plus bas.



Courbes de thermolyse des précipités analytiques.

Fig. 30. Sélénium précipité. Fig. 31. Tellure précipité. Fig. 32. Thiophénolate aureux. Fig. 33. Complexe de palladium avec la diméthylglyoxime. Fig. 34. Complexe de palladium avec la méthylbenzoyl-glyoxime. Fig. 35. Complexe de palladium avec la salicylaldoxime. Fig. 36. Oxinate de fer. Fig. 37. Hydroxyde de fer par l'ammoniaque.

Dans le cas de l'oxine, le précipité formé en tampon acide acétique-acétate possède la formule  $(C_9H_6ON)_2Ni \cdot 2H_2O$ , mais, en raison de

l'incertitude sur le sort de ce précipité au cours du chauffage, on a eu surtout recours à la volumétrie. En réalité, l'hydrate de l'oxinate se conserve jusqu'à 64° en gagnant très légèrement du poids (1 mg sur 200 mg). De 100 à 232°, s'observe un palier rigoureusement horizontal, correspondant à l'oxinate anhydre avec le facteur analytique 0,1691 pour le nickel.

Si la  $\beta$ -nitroso  $\alpha$ -naphtylamine donne de bons résultats, son isomère, l' $\alpha$ -nitroso  $\beta$ -naphtylamine ne convient pas du tout. La nitroamino-guanidine donne un dérivé violemment explosif au-dessus de 120°.

La dicarbamidoglyoxime, l' $\alpha$ -furiledioxime réputées classiques donnent des courbes sans palier, et, par suite, inutilisables.

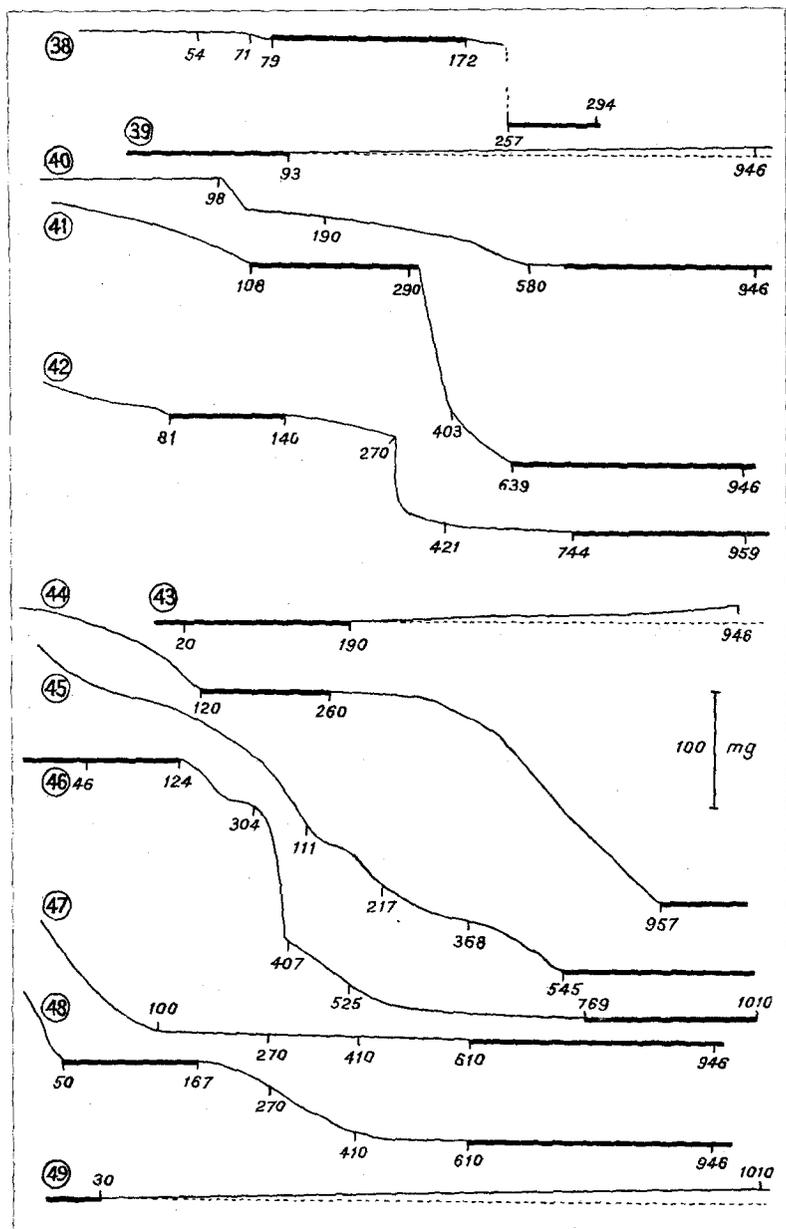
Ceci dit, voici les méthodes que nous avons sélectionnées:

Mélange iodure-iodate . . . .	$(\text{HO})_2\text{Ni}$	90—200°
Carbonate de sodium . . . .	$\text{CO}_4\text{Ni}_2$	101—207°
Thiocyanate + Pyridine . . . .	$(\text{SCN})_2\text{NiPy}_4$	au-dessous de 63°
id. . . . .	$(\text{SCN})_2\text{NiPy}_3$	110—130°
Acide anthranilique . . . . .	$(\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_2\text{Ni}$	50—307°
Acide bromo-5 anthranili- que . . . . .	$(\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}-\text{CO}_2)_2$ Ni	60—218°
Acide amino-3 naphthoïque	$(\text{NH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2)_2\text{Ni}$	50—154°
Oxine . . . . .	$(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	au-dessous de 64°
id. . . . .	$(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2\text{Ni}$ anhydre	100—232°
$\beta$ -Nitroso $\alpha$ -naphtylamine.	$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ON}_2)_2\text{Ni}$	80—220°
Dicyanodiamidine . . . . .	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O})_2\text{Ni}$	123—240°
Nitroaminoguanidine . . . . .	$(\text{CH}_5\text{O}_2\text{N}_5)_2\text{NiO}$	57—118°
Diaminoglyoxime . . . . .	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4)_2\text{Ni} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58—78°
Cyclohexanedione dioxime	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Ni}$	60—85°

Cobalt<sup>51</sup>.

Phosphate diammonique <sup>52</sup> . . . . .	$\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Co} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	au-dessous de 98°	fig. 40
id. . . . .	$\text{P}_2\text{O}_7\text{Co}_2$	au-dessus de 580°	fig. 40
Acide anthranili- que <sup>53</sup> . . . . .	$(\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_2\text{CO}$	108—290°	fig. 41
$\alpha$ -Nitroso $\beta$ -naphtol	$[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})_3\text{Co} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	81—140°	fig. 42
Electrolyse <sup>50</sup> . . . . .	Co	au-dessous de 190°	fig. 43

Dans le cas du phosphate ammoniaco-cobalteux, il faut observer que la courbe (Fig. 40) ne présente pas de palier entre 100 et 105°, mais, une montée lente jusqu'à 98° (gain: 4 mg sur 139 mg), puis, la décomposition brusque et profonde se manifeste à cette température. On ne passe par l'intermédiaire du sel anhydre; il y a simultanément départ d'eau et d'ammoniac. Le pyrophosphate  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Co}_2$  apparaît dès 580° à l'état de pureté.



Courbes de thermolyse des précipités analytiques.

Fig. 38. Complexe de nickel avec la diméthylglyoxime. Fig. 39. Nickel déposé par électrolyse. Fig. 40. Phosphate de cobalt ammoniacal. Fig. 41. Anthranilate de cobalt. Fig. 42.  $\alpha$ -Nitroso  $\beta$ -naphtholate de cobalt trivalent. Fig. 43. Cobalt déposé par électrolyse. Fig. 44. Oxinate de zinc. Fig. 45. Anthranilate de zinc. Fig. 46. Quinaldinate de zinc. Fig. 47. Pyrophosphate de zinc. Fig. 48. Phosphate de zinc ammoniacal. Fig. 49. Zinc déposé par électrolyse.

La méthode à l'anthranilate est l'une des meilleures, sinon la meilleure, pour doser le cobalt (Dans le cas de la figure 41, on n'observe même pas une perte de  $\frac{1}{10}$  de mg le long du palier, relativement à un poids d'anthranilate de 201,5 mg. Les procédés au bromo-5 anthranilate et à l'amino-3 naphthoate ne le cèdent en rien pour la précision; elles sont évidemment préférables en microanalyse puisque le poids moléculaire a augmenté.

Avec l' $\alpha$ -nitroso  $\beta$ -naphthol, il faut bien avoir soin de prendre le cobalt trivalent. En effet, le dérivé  $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})_2]\text{Co}$  donne une courbe avec palier oblique entre  $147^\circ$  et  $254^\circ$ , tandis que dans la méthode de *Mayr* et *Feigl*, le palier relatif au composé  $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_3\text{Co}$  présente un palier horizontal de  $81$  à  $140^\circ$ , avec explosion à  $270^\circ$ .

Dans le cas du cobalt, et, contrairement au nickel, l' $\alpha$ -nitroso  $\beta$ -naphthylamine aussi bien que la  $\beta$ -nitroso  $\alpha$ -naphthylamine peuvent convenir.

Doivent être exclus les procédés à l' $\alpha$ -nitro  $\beta$ -naphthol, au dinitroso-résorcinol, au dinitroso-oreinol, à l'acide phénylthiohydantoïque, à la diphenylthiohydantoïne et à l'isonitrosothiocamphre. Notre choix permet de conserver les méthodes suivantes pour les usages futurs:

Nitrite de potassium . . . . .	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$	43—160°
Cyanure de potassium . . .	$[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Ag}_3$	98—252°
Thiocyanate + Hydrazine	$\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$	au-dessous de 79°
Thiocyanate + Chlorure mercurique . . . . .	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]\text{Co}$	50—200°
Acide bromo-5 anthranili- que . . . . .	$(\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}-\text{CO}_2)_2$ Co	au-dessous de 194°
Acide amino-3 naphthoïque	$(\text{NH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2)_2\text{Co}$	au-dessous de 176°
$\alpha$ -Nitroso $\beta$ -naphthylamine.	$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ON}_2)_3\text{Co}$	80—179°
$\beta$ -Nitroso $\alpha$ -naphthylamine	id.	72—218°
Hydroxy-8 quinoléine . . . .	$(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2\text{Co}$	115—295°

Zinc<sup>55</sup>.

Hydroxy-8 quino- léine <sup>56</sup> . . . . .	$(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2\text{Zn}$	120—260°	fig. 44
Acide anthranilique <sup>57</sup>	$(\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_2$ Zn	aucune	fig. 45
Acide quinaldinique <sup>58</sup>	$(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O}$	au-dessous de 126°	fig. 46
Phosphate diammoni- que <sup>52</sup> . . . . .	$\text{P}_2\text{O}_7\text{Zn}_2$	au-dessus de 610°	fig. 47
id. <sup>59</sup>	$\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Zn}$	50—167°	fig. 48
Acide sulfurique et électrolyse <sup>60</sup> . . . . .	Zn	à 20°	fig. 49

Nous sommes d'accord avec les auteurs, sauf pour ce qui touche l'antranilate de zinc dont la courbe de thermolyse est sans cesse décroissante jusqu'à 525°. D'autre part, il n'est pas recommandé de flamber la cathode sur laquelle se trouve le dépôt de zinc; en effet, la courbe de la figure 49 indique un gain d'oxygène de 3 mg (sur 117,9 mg de zinc) à la température de 160°.

Comme autres méthodes convenables, nous avons choisi :

Hydroxy-8 quinaldine .	$(C_{10}H_8NO)_2Zn$	120—215°
Mercurithiocyanate de potassium . . . . .	$[Hg(SCN)_4]Zn$	au-dessous de 270°
Acide bromo-5 anthranilique . . . . .	$(NH_2-C_6H_3Br-CO_2)_2Zn$	44—406°
Dithizone . . . . .	$(C_{13}H_{11}SN_4)_2Zn$	au-dessous de 68°

Les méthodes avec le diamino-fluorène et avec la cyanamide sont à rejeter. Le premier de ces corps fournit bien une courbe avec palier horizontal, mais, la composition résultante n'est pas celle qui est annoncée.

Manganèse<sup>61</sup>.

Phosphate diammonique <sup>61</sup> . . . . .	$PO_4MnNH_4 \cdot 1H_2O$	au-dessous de 120°	fig. 50
id. <sup>52</sup> . . . . .	$P_2O_7Mn_2$	au-dessus de 608°	fig. 50
Eau de brome et ammoniacque <sup>9</sup> . . . . .	$Mn_3O_4$	au-dessus de 538°	fig. 51

Nous sommes d'accord avec les auteurs, mais, la courbe de la figure 50 précise le domaine d'existence du phosphate ammoniaco-manganeux, zone qui avait échappé à l'attention de *Strebinger* et *Pollak*<sup>52</sup>.

Voici les autres méthodes que nous préconisons, mais, nous ne les trouvons pas supérieures à celles qui ont été retenues par *Hecht* et *Donau*.

Acide sulfurique . . . . .	$SO_4Mn$	200—1011°
Carbonates divers . . . . .	$Mn_3O_4$	au-dessus de 580°
Oxalate de potassium . . . . .	$C_2O_4Mn$	100—214°
Antranilate de sodium . . . . .	$(C_7H_6O_2N)_2Mn$	70—200°
Oxine . . . . .	$(C_9H_6ON)_2Mn$	117—250°
Thiocyanate + Pyridine . . . . .	$(SCN)_2Mn(C_5H_5N)_4$	au-dessous de 40°
id. . . . .	$(SCN)_2Mn(C_5H_5N)_2$	84—92°

Vanadium<sup>62</sup>.

Pyrolyse <sup>44</sup> (du vanadate mercurieux) . . . . .	$V_2O_5$	675—946°	fig. 52
---	----------	----------	---------

Nous proposons aussi de garder les méthodes suivantes choisies comme étant les moins mauvaises. Du point de vue de la précision, c'est encore la précipitation en vanadate mercurieux qui l'emporte.

Chlorure de baryum (milieu acide).....	$(\text{VO}_3)_2\text{Ba}$	371—950°
Azotate d'argent (milieu acide) .....	$\text{VO}_3\text{Ag}$	60—500°
Azotate d'uranium-VI.....	$\text{V}_2\text{O}_7(\text{UO}_2)_2$	560—960°
Chlorure lutéocobaltique (milieu neutre)	$(\text{VO}_3)_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	58—143°
Cupferron .....	$\text{V}_2\text{O}_5$	581—946°
Strychnine .....	$\text{V}_2\text{O}_5$	390—950°

Uranium<sup>121</sup>.

Oxine <sup>63</sup> .....	$\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$	au-dessous de 157°	fig. 53
id. ....	$\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$	252 à 346°	id.
Ammonique <sup>64</sup> ...	$\text{U}_3\text{O}_8$	745 à 946°	fig. 54

*Hecht* et *Reich-Rohrwig*<sup>63</sup> donnent 135—140° pour le premier cas tandis que *E. Kroupa* et *F. Hecht* donnent 950° pour le second. Nous avons trouvé, à la suite du travail de *Hecht* et *Reich-Rohrwig* un fait intéressant. Le point de départ a bien la formule annoncée, mais, le corps déposé, chauffé au-dessus de 157° perd, jusqu'à 252°, la molécule supplémentaire d'oxine et de 252 à 346° s'étend le palier horizontal correspondant rigoureusement à l'oxinate.

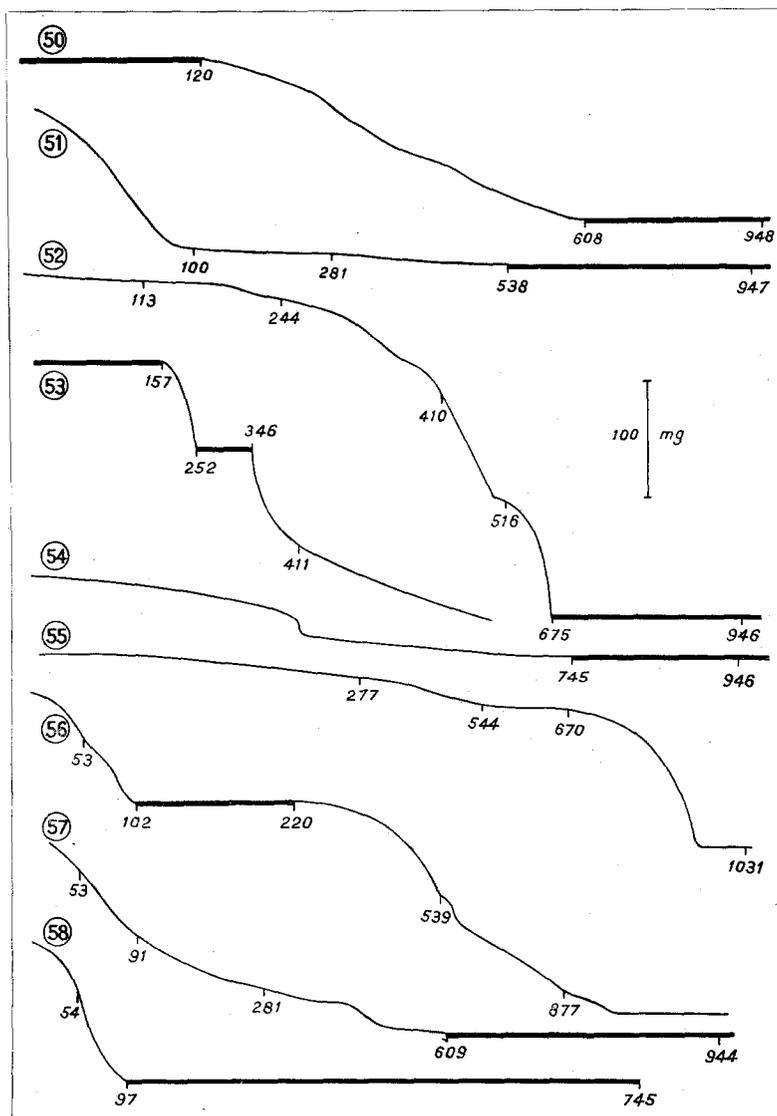
Nous avons déterminé sur de nombreux exemples que la température de 946° est celle qu'il convient de ne pas dépasser pour obtenir un poids correct en oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Au-dessus, commence la dissociation qui donne naissance à l'oxyde  $\text{UO}_2$ . Nous ne proposons pas d'autre méthode pour ce qui concerne l'uranium hexavalent, par contre, pour doser l'uranium tétravalent, nous mettons sur le même plan trois méthodes pratiques: à l'oxyfluorure, au cupferron et à l'oxalate:

Acide fluorhydrique .....	$\text{U}_3\text{O}_8$	812—945°
Acide oxalique .....	$(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{U}$	126—188°
Cupferron .....	$\text{UO}_3$	609—744°
id. ....	$\text{U}_3\text{O}_8$	800—946°

Béryllium<sup>65, 66</sup>

Acide sulfurique <sup>67</sup> .....	$\text{SO}_4\text{Be}$	544—670°	fig. 55
--------------------------------------	------------------------	----------	---------

En réalité, cette forme de dosage du béryllium nous paraît la plus mauvaise. Si l'on chauffe du sulfate cristallisé  $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , on obtient



Courbes de pyrolyse des précipités analytiques.

Fig. 50. Phosphate ammoniac-manganeux. Fig. 51. Oxyde salin par l'eau de brome et l'ammoniaque. Fig. 52. Vanadate mercurieux. Fig. 53. Oxinate d'uranium. Fig. 54. Pyrouanate d'ammonium. Fig. 55. Sulfate de béryllium. Fig. 56. Oxinate d'aluminium. Fig. 57. Hydroxyde de chrome par l'ammoniaque. Fig. 58. Chromate de thallium.

346—679° pour le domaine du produit anhydre, mais, le palier relatif à ce corps anhydre n'est jamais rigoureusement horizontal; si maintenant, on chauffe le produit gommeux qui provient de l'attaque d'un sel de

béryllium par l'acide sulfurique, le palier est encore moins bien marqué (Fig. 55). Nos meilleures courbes indiquent que le poids théorique pour le sulfate anhydre est atteint quelque part entre 544° et 670°. On ne peut donc pas donner comme sûre cette méthode gravimétrique; de plus la pesée de l'oxyde BeO issu du sulfate ne nous paraît pas, non plus, recommandable.

Voici les autres procédés que nous avons sélectionnés<sup>66</sup>.

Phosphate disodique + ammoniacque ..	$P_2O_7Be_2$	au-dessus de 640°
Ammoniacque à chaud .....	BeO	au-dessus de 595°
Ammoniac gaz à 15° .....	BeO	au-dessus de 418°
Tannin .....	BeO	au-dessus de 571°
Soude .....	BeO	au-dessus de 576°

#### Aluminium<sup>68</sup>.

Oxine <sup>9</sup> , <sup>67</sup> .....	$Al(C_6H_6ON)_3$	102 à 220°	fig. 56
--	------------------	------------	---------

Le procédé est correct. *Benedetti-Pichler* indique 140°.

Voici, d'autre part, les meilleures méthodes complémentaires que nous préconisons (extrait de notre étude critique des 24 précipitants de l'alumine). Notre préférence va à la méthode au cyanate par Ripan.

Ammoniac .....	$Al_2O_3$	au-dessus de 672°
Brome .....	id.	au-dessus de 280°
Hydrogénosulfite de sodium .....	id.	au-dessus de 412°
Nitrite d'ammonium .....	id.	au-dessus de 480°
Cyanate de potassium .....	id.	au-dessus de 510°
Carbonate d'hydrazinium .....	id.	au-dessus de 524°
Bicarbonat d'ammonium .....	id.	au-dessus de 514°
Carbonate d'ammonium .....	id.	au-dessus de 409°
Sulfure d'ammonium .....	id.	au-dessus de 414°
Succinate d'ammonium .....	id.	au-dessus de 509°
Formiate d'ammonium .....	id.	au-dessus de 539°
Acétate d'ammonium .....	id.	au-dessus de 475°
Pyridine .....	id.	au-dessus de 475°
Hexaméthylène tétramine .....	id.	au-dessus de 478°
Dibromo-5,7 oxine .....	$(C_6H_5BrON)_3Al$	110—156°
Cupferron .....	$Al_2O_3$	au-dessus de 740°

#### Chrome<sup>70</sup>.

Chauffage de composés divers <sup>44</sup> ..	$Cr_2O_3$	au-dessus de 609°	fig. 57
---	-----------	-------------------	---------

Nous recommandons surtout les procédés suivants :

Hydroxyamine .....	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	au-dessus de $850^\circ$
Cyanate de potassium .....	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$320-370^\circ$
Nitrate d'argent .....	$\text{CrO}_4\text{Ag}_2$	$92-812^\circ$
Nitrate mercureux .....	$\text{CrO}_4\text{Hg}_2$	$52-256^\circ$
Hydroxy-8 quinoléine .....	$(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3\text{Cr}$	$70-156^\circ$

La pesée du chromate mercurieux est intéressante puisque le poids du précipité vaut 10 fois celui du chrome. Elle est malheureusement restreinte aux liqueurs ne contenant que des chromates et des nitrates.

Thallium<sup>71</sup>.

Chromate de potassium <sup>11</sup> .....	$\text{CrO}_4\text{Tl}_2$	$97-745^\circ$	fig. 58
---	---------------------------	----------------	---------

Moser et Reif indiquent  $120^\circ$ ; la figure 57 montre cependant que la zone d'existence du chromate est très vaste. Il faut remarquer toutefois que les gravimétries effectuées avec le thionalide et le mercaptobenzothiazole sont encore plus intéressantes. Les meilleures méthodes connues pour doser le thallium nous apparaissent comme étant :

Iodure de potassium .....	ITl	$70-473^\circ$
Chlorure lutécobaltique .....	$[\text{TlCl}_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	$50-210^\circ$
Acide platichlorhydrique .....	$[\text{PtCl}_6]\text{Tl}_2$	$65-155^\circ$
Thionalide .....	$\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ —STl	$69-156^\circ$
Mercaptobenzothiazole .....	$\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2\text{Tl}$	$52-217^\circ$

Par contre, il convient de laisser dans l'ombre les méthodes à l'oxine, à la dibromo-oxine et au chlorure de tétraphénylarsonium.

Thorium<sup>72</sup>.

Ammoniaque <sup>73</sup> .....	$\text{Th}(\text{OH})_4$	$260 \text{ à } 380^\circ$	fig. 59
id. ....	$\text{ThO}_2$	au-dessus de $747^\circ$	fig. 59
Acide oxalique <sup>9</sup> .....	$\text{ThO}_2$	au-dessus de $610^\circ$	fig. 60
Eau oxygénée .....	$\text{Th}(\text{OH})_4$	$296 \text{ à } 450^\circ$	fig. 61
id. ....	$\text{ThO}_2$	au-dessus de $650^\circ$	fig. 61
Hydroxy-8 quinoléine <sup>74</sup>	$\text{ThO}_2$	au-dessus de $950^\circ$	fig. 62
Acide picrolonique <sup>74</sup> ...	$(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_5)_4\text{Th}$	$60 \text{ à } 200^\circ$	fig. 63
Acide benzène sulfonique	$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2)_4\text{Th}$	aucune	fig. 64
id. ....	$\text{ThO}_2$	au-dessus de $541^\circ$	fig. 64

Dans le procédé décrit par *E. Kroupa* et *F. Hecht*, il vaut mieux peser l'hydroxyde que l'oxyde puisqu'il est isolable (et non hygroscopique) entre 260 et 380°; toutefois, nous préférons la précipitation par le gaz ammoniac ou par l'eau oxygénée, car le dépôt est bien plus facile à filtrer.

On ne peut observer, et par suite isoler, l'oxalate anhydre.

Dans le cas de l'eau oxygénée à 2,5%, la courbe présente vers 100°, un changement brusque de direction avec amorce de palier sensiblement horizontal, pendant une vingtaine de degrés. Le corps résultant suivant ce palier possède un poids moléculaire de 419—420 qui s'accorde avec la formule  $\text{ThO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . On ne peut observer aucun indice de l'existence de corps comme  $\text{Th}(\text{O}_2\text{H})_4$ ,  $\text{Th}(\text{O}_2\text{H})_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{Th}(\text{O}_2\text{H})(\text{OH})_3$ , antérieurement signalés. La déshydratation plus profonde du corps peroxydé annoncé, conduit entre 296 et 450° à l'hydroxyde  $\text{Th}(\text{OH})_4$ .

En ce qui concerne l'oxinate, nous ne sommes pas d'accord avec *Hecht* et *Ehrmann* qui prétendent obtenir un poids constant entre 150 et 160°. Nos courbes (Voir figure 62) sont toujours décroissantes entre 20 et 945° (différence entre l'uranium et le thorium). Il fait donc accepter cette méthode de dosage avec réserve.

Dans le cas du picrolonate, *Hecht* et *Ehrmann* font le séchage à froid par un courant d'air. Cette crainte de détruire le sel, valable dans le cas du calcium, ne l'est pas ici, car ce picrolonate donne un palier bien horizontal entre 60 et 200°; l'explosion se produit à 268° en chauffage lent (200° en une heure). C'est un excellent procédé de dosage, mais nous lui préférons celui à l'acide sébacique qui coûte moins cher.

De l'acide benzènesulfonique et de ses dérivés nous dirons peu de chose et nous avons complété l'expérience avec l'acide p-chlorobenzène sulfonique qui est un réactif trop fragile. Ces courbes ne présentent pas de palier pas plus d'ailleurs que dans le cas du fer. Il faudrait, à la rigueur, peser après séchage à froid, mais nous avons maintenant d'excellents réactifs du thorium, à savoir:

Acide sébacique.....	$[\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}_2]\text{Th}$	70—125°
Acide m-nitrobenzoïque.....	$(\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_4\text{Th}$	70—153°
Ferron ou lorétine.....	$(\text{C}_9\text{H}_4\text{OSO}_3\text{NI})_2\text{Th}$	110—216°

Toutefois, la technique de *Ryan*, *Donnell* et *Beamish* nous a semblé bien délicate. Nous donnons la préférence à la méthode au sébacate qui filtre très vite et donne un facteur analytique de 0,3670 pour le thorium.

#### Terres rares.

Nous n'avons étudié que le lanthane<sup>76</sup>, le cérium<sup>77</sup>, le néodyme<sup>78</sup>, le praséodyme<sup>79</sup>, le samarium<sup>80</sup>, le gadolinium<sup>81</sup>, l'euporium<sup>82</sup>, après contrôle spectrographique des substances de départ, puis, nous avons com-

plété ce travail par la pyrolyse de quelques dérivés du scandium<sup>83</sup>. Nous fournirons les résultats dans un tableau et nous ne donnerons que les courbes relatives au lanthane.

La	{ Ammoniaque . . . . .	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 944°	fig. 65 fig. 66
	{ Acide oxalique . . . . .	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 876°	
Ce	{ Ammoniaque + Eau oxygénée . . . . .	CeO <sub>2</sub>	450 à 814°	
	{ Acide oxalique . . . . .	CeO <sub>2</sub>	450 à 881°	
Nd	{ Ammoniaque . . . . .	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 608°	
	{ Acide oxalique . . . . .	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 813°	
Pr	{ Ammoniaque . . . . .	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	au-dessus de 676°	
	{ Acide oxalique . . . . .	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	au-dessus de 746°	
Sm	{ Ammoniaque . . . . .	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 813°	
	{ Acide oxalique . . . . .	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 800°	
Gd	{ Ammoniaque . . . . .	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 650°	
	{ Acide oxalique . . . . .	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 813°	
Eu	{ Ammoniaque . . . . .	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 650°	
	{ Acide oxalique . . . . .	(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Eu <sub>2</sub>	280 à 315°	
	{ id. . . . .	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 695°	
Sc	{ Ammoniaque . . . . .	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 542°	
	{ Acide oxalique . . . . .	(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Sc <sub>2</sub> · · 10 H <sub>2</sub> O	67 à 89°	
	{ id. . . . .	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	au-dessus de 608°	

Zirconium<sup>84</sup>.

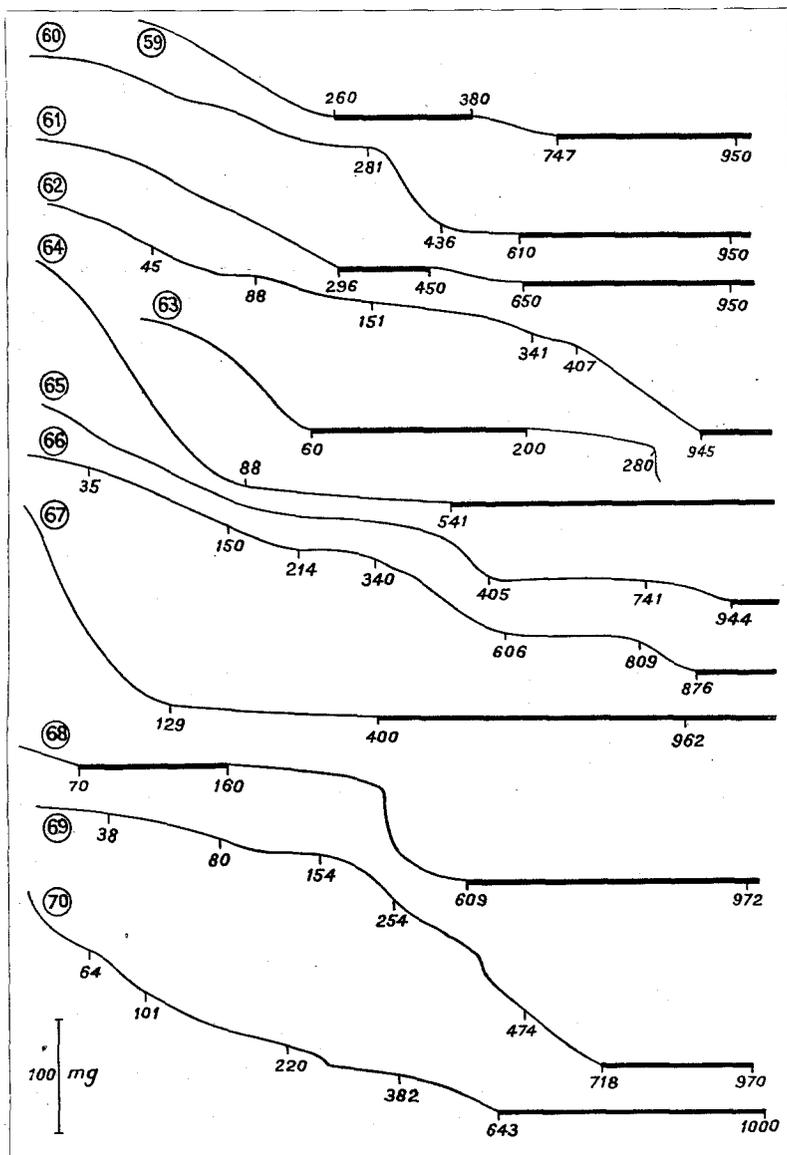
Ammoniaque <sup>85</sup> . . . . .	ZrO <sub>2</sub>	au-dessus de 400°	fig. 67
------------------------------------	------------------	-------------------	---------

Lorsqu'on précipite la zircone par l'ammoniaque ou par l'ammoniac, le poids constant en oxyde ZrO<sub>2</sub> s'obtient dès 400°; on remarque sur la courbe (Fig. 66) un changement brusque de direction à 110°; exactement pour la composition Zr(OH)<sub>4</sub>.

Les autres précipitants (aniline, xylidine, pyridine, phénylhydrazine, pipérazine, quinoléine, etc.) ne nous ont pas montré d'avantages marqués. L'oxine, le cupferron et tous les dérivés arsenicaux (atoxyl, arrhénal, acide propylarsinique, acide phénylarsinique, acide hydroxyphénylarsinique, etc.) donnent des courbes sans palier et conduisent à la zircone au-dessus de 800°. Ces méthodes sont intéressantes seulement pour les séparations.

Le réactif moderne de choix pour le zirconium est l'acide mandélique; la courbe afférente donne un palier bien horizontal allant de 50 à 188°

et s'accordant avec la composition prévue  $(C_6H_5-CHOH-CO_2)_4Zr$  à moins de  $1/300$ .



Courbes de thermolyse des précipités analytiques.

Fig. 59. Hydroxyde de thorium par l'ammoniaque. Fig. 60. Oxalate de thorium. Fig. 61. Hydroxyde de thorium par l'eau oxygénée. Fig. 62. Oxinate de thorium. Fig. 63. Picrolonate de thorium. Fig. 64. Benzène sulfinate de thorium. Fig. 65. Hydroxyde de lanthane. Fig. 66. Oxalate de lanthane. Fig. 67. Hydroxyde de zirconium par l'ammoniaque. Fig. 68. Dibromo-5,7-oxinate de titane. Fig. 69. Oxinate de titane. Fig. 70. Cupferronate de titane.

Titane<sup>86</sup>.

Dibromo-5, 7 oxine <sup>87</sup> ..	$(C_9H_4Br_2ON)_2TiO$	70 à 160°	fig. 68
Oxine <sup>88</sup> .....	$(C_9H_6ON)_2TiO$	aucune	fig. 69
Cupferron <sup>89</sup> .....	$TiO_2$	au-dessus de 643°	fig. 70

La courbe de la figure 68 accuse, par le calcul, la formule complexe ci-dessus à 115°, mais, il n'y a pas de palier en cet endroit, de sorte que le dosage pondéral ne peut être qu'approximatif.

A notre avis, la précipitation avec le cupferron reste la plus intéressante. Comme autres réactifs passables, nous avons retenu les deux suivants:

Iodate de potassium .....	$(IO_3)_4Ti \cdot 3 IO_3K$	138—295°
Dichloro-5, 7 oxine .....	$(C_9H_4Cl_2ON)_2 \cdot TiO$	105—195°

Magnésium<sup>90</sup>.

Hydroxy-8 quinoléine <sup>91</sup>	aucune	aucune	fig. 71
Phosphate de sodium <sup>92</sup> ..	$PO_4MgNH_4 \cdot 6H_2O$	au-dessous de 40°	fig. 72
id. ....	$P_2O_7Mg_2$	au-dessus de 477°	id.

Le dosage pondéral du magnésium avec l'hydroxy-8 quinoléine ne vaut absolument rien. Le précipité formé ne possède jamais la formule dite classique  $(C_9H_6ON)_2Mg \cdot 4H_2O$ . Entre 100 et 105°, il n'a pas la constitution annoncée  $(C_9H_6ON)_2Mg \cdot 2H_2O$ . Le corps anhydre s'obtient entre 155° et 160°, mais, il se décompose aussitôt. Si l'on maintient, en thermostat, le précipité à 105°, pendant plusieurs heures, il n'acquiert pas la formule d'un dihydrate<sup>92</sup>.

Il nous est arrivé d'enregistrer la courbe de précipités contenant moins de 2 molécules d'oxine pour un atome de magnésium.

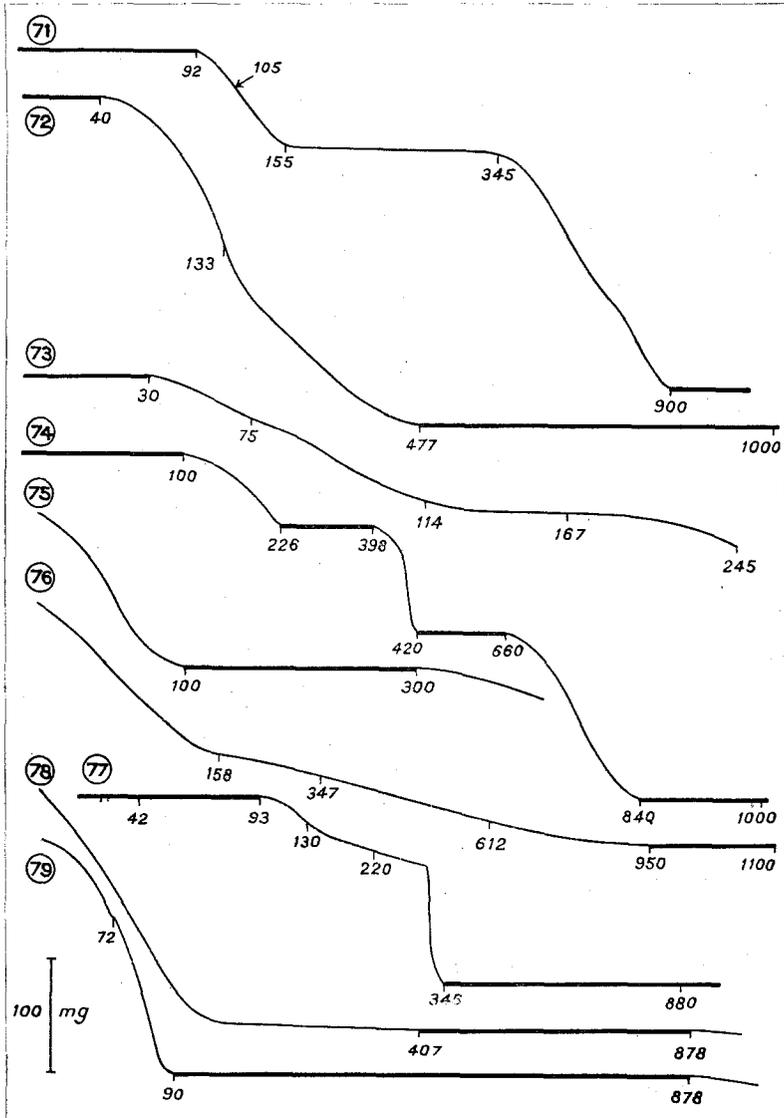
Des 3 dosages similaires sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, arséniate ammoniaco-magnésien, carbonate ammoniaco-magnésien, nous accordons la préférence au premier.

Signalons encore que les méthodes à l'hydroxy-8 quinaldine et à la tropéoline 00 sont excellentes quoique peu utilisées.

Oxalate d'ammonium .....	$C_2O_4Mg \cdot 2H_2O$	jusqu'à 176°
id. ....	$C_2O_4Mg$	233 à 397°
Hydroxy-8 quinaldine .....	$(C_{10}H_8NO)_2Mg$	88 à 300°
Tropéoline 00 .....	$(C_{18}H_{14}N_3O_3S)_2Mg$	66 à 103°

La dernière méthode surtout est intéressante par le facteur analytique 0,0335 relatif au magnésium.

La différence est très grande entre l'oxine et son homologue; outre que celui-ci est plus sélectif, il donne une courbe avec un palier reproductible et un facteur d'analyse 0,07139 pour le magnésium.



Courbes de thermolyse des précipités analytiques.

Fig. 71. Oxinate de magnésium. Fig. 72. Phosphate ammoniaco-magnésien. Fig. 73. Picrolonate de calcium. Fig. 74. Oxalate de calcium. Fig. 75. Sulfate de strontium. Fig. 76. Sulfate de baryum. Fig. 77. Magnésium-uranylacétate de sodium (procédé Kahane). Fig. 78. Chlorure de sodium. Fig. 79. Sulfate de sodium.

Calcium<sup>94</sup>.

Acide picrolonique <sup>95</sup> .	$(C_{10}H_7O_5N_4)_2 \cdot 7H_2O$	au-dessous de 30°	fig. 73
Oxalate d'ammonium <sup>96</sup> .....	$C_2O_4Ca \cdot 1 H_2O$	au-dessous de 100°	fig. 74
id. ..	$C_2O_4Ca$	226—398°	id.
id. ..	$CO_3Ca$	420—660°	id.
id. ..	$CaO$	au-dessus de 840°	id.

Comme nous l'avons vérifié, le précipité de picrolonate contient sept et non pas huit molécules d'eau.

L'oxalate monohydraté n'est stable que jusqu'à 100°; à 105—110°, la dissociation est faible, mais nette.

Nous proposons aussi le dosage avec la lorétine ou iodo-7 sulfo-5 oxine. Le précipité  $[C_9H_4NI(OH)SO_3]_2 Ca \cdot 10/3 H_2O$  doit être séché au-dessous de 66°. Le résidu de sa décomposition après 673° est formé de sulfate de calcium.

Strontium<sup>97</sup>.

Acide sulfurique <sup>98</sup> .....	$SO_4Sr$	100—300°	fig. 75
--------------------------------------	----------	----------	---------

Nous proposons seulement la méthode suivante, à la suite de notre étude critique (erreur relative  $1/256$ ):

Acide iodique .....	$(IO_3)_2Sr$	157—600°
id. ....	$(IO_6)_2Sr_5$	748—950°

Baryum<sup>99</sup>.

Acide sulfurique <sup>98</sup> .....	$SO_4Ba$	950—1100°	fig. 76
--------------------------------------	----------	-----------	---------

Nous avons étudié aussi les méthodes suivantes qui ne présentent d'ailleurs pas d'avantage marqué sur le sulfate. Le chromate, en tous cas, présente une courbe trop capricieuse pour devoir être prise en considération et il ne conserve, par ailleurs, la formule  $CrO_4Ba$  que jusqu'à 60°. Le carbonate de baryum perd insensiblement de l'eau de 400° à 600°, ce qui pourrait faire croire à l'obtention d'un poids constant.

Acide iodique.....	$(IO_3)_2Ba$	320 à 476°
Carbonate d'ammonium .....	$CO_3Ba$	600 à 1000°
Oxalate d'ammonium.....	$C_2O_4Ba \cdot 1 H_2O$	jusqu'à 76°
id. ....	$C_2O_4Ba$	110—346°

Sodium<sup>100</sup>.

Magnésium- uranylacétate . . . .	$Mg(VO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 8H_2O$	au-dessous de 93°	fig. 77
Acide chlorhydrique	ClNa	407—878°	fig. 78
Acide sulfurique . . .	$SO_4Na_2$	90—878°	fig. 79

A 110°, on observe déjà une perte de poids sur le papier photographique que l'on se serve du précipité fait par la méthode de *Blanchetière* ou par la méthode de *Kahane*. Les précipités que nous avons eus en main renfermaient entre 6,5 et 9 molécules d'eau. Il est beaucoup plus sûr, mais, le facteur analytique est moins favorable, de peser sous la forme du résidu apparu à 305° suivant le palier horizontal et qui a rigoureusement la formule  $\frac{1}{2} U_2O_7Na_2 \cdot U_2O_7Mg$ , indiquée par *Kahane*.

Dans le cas du réactif au zinc et avec le précipité de formule  $Zn(VO_2)_3(CH_3-CO_2)_9Na, nH_2O$ , on peut compter sur un poids constant jusqu'à 75°, avec n variant d'une expérience à l'autre de 6,5 à 8. Le domaine du sel anhydre se manifeste de 118 à 125°, suivant un palier bien horizontal, mais, fort exigü. Le palier du mélange des pyro-uranates  $\frac{1}{2} U_2O_7Na_2 \cdot U_2O_7Zn$  s'étend de 360° à 674°.

Le précipité obtenu avec le réactif de *Ball* ou bismuthonitrite de césium-sodium  $[Bi(NO_2)_6]_5Na_6Cs_9$  se montre stable de 160° à 670°. Ce complexe renferme initialement 3 ou 4 molécules d'eau. En raison de son poids moléculaire élevé, soit 3759, il est impossible de préciser davantage, ce qui se montre, d'ailleurs, inutile pour le dosage.

Potassium<sup>102</sup>.

Acide platichlorhydrique <sup>103</sup> . . . . .	$PtCl_6K_2$	100—270°	fig. 80
Acide perchlorique <sup>103</sup> . . . . .	$ClO_4K$	73—653°	fig. 81
Dipicrylamine <sup>104</sup> . . . . .	$C_{12}H_4O_{12}N_7K$	100—220°	fig. 82
Acide chlorhydrique . . . . .	ClK	219—813°	fig. 83
Acide sulfurique . . . . .	$SO_4K_2$	408—880°	fig. 84

Nous sommes donc d'accord avec les auteurs. Il convient aussi d'ajouter à ces méthodes, le précipité donné par l'acide chloro-6 nitro-5 toluène *m*-sulfonique, que l'on peut sécher jusqu'à 278° (on propose habituellement 120°) sans crainte de décomposition.

Lithium<sup>105</sup>.

Acide chlorhydrique <sup>101</sup> . . . . .	ClLi	175 à 606°	fig. 85
Acide sulfurique <sup>101</sup> . . . . .	$SO_4Li_2$	160 à 877°	fig. 86

En l'absence de sodium, il est tout indiqué de précipiter le lithium en zinc-uranylacétate  $Zn(UO_2)_3(CH_3 \cdot CO_2)_9 Li \cdot 8 H_2O$ . Pour le sel anhydre dont le palier s'étend de 125 à 162° et se montre parfaitement horizontal, on obtient le facteur analytique  $F = 0,00456$  pour le lithium, qui est sans doute le plus faible proposé en gravimétrie.

Rubidium<sup>107</sup>.

Acide sulfurique <sup>106</sup> .....	$SO_4Rb_2$	76 à 377°	fig. 87
---------------------------------------	------------	-----------	---------

La température n'est pas précisée par *Roth*. La courbe de la fig. 86 est relative à du sulfate de rubidium neutre. Dans le cas d'un mélange avec l'acide sulfurique, la zone d'existence du pyrosulfate  $S_2O_7Rb_2$  semble se manifester à partir de 344°, après départ d'une molécule d'eau entre 2 molécules d'hydrogénosulfate. L'évacuation de l'anhydride sulfurique est alors très lente et ne s'achève que vers 880°, température au-dessus de laquelle apparaît le sulfate neutre.

Le cobaltinitrite de rubidium-sodium, comme celui de potassium-sodium, est inutilisable en gravimétrie. Nous proposons les méthodes suivantes :

Acide perchlorique .....	$ClO_4Rb$	95—343°
Acide platichlorhydrique .....	$[PtCl_6]Rb_2$	40—674°

Césium<sup>108</sup>.

Acide sulfurique <sup>106</sup> .....	$SO_4Cs_2$	105 à 376°	fig. 88
---------------------------------------	------------	------------	---------

Comme méthode nouvelle, après avoir remarqué que le cobaltinitrite de césium ne contient pas de sodium (différence avec le potassium, le rubidium et le thallium) et que son état d'hydratation est bien défini, nous avons été conduits à examiner la courbe de thermolyse qui présente, entre 219 et 494°, un palier rigoureusement horizontal s'accordant bien avec la formule  $CoO + 3 NO_3Cs$ , contenant 60,44% de césium, métal qui est aisément récupérable par simple lavage à l'eau de son nitrate associé à l'oxyde de cobalt insoluble.

Acide perchlorique .....	$ClO_4Cs$	40—611°
Chlorure stannique .....	$[SnCl_6]Cs_2$	130—344°
Acide platichlorhydrique .....	$[PtCl_6]Cs_2$	200—409°

Le stannichlorure de césium nous paraît plus recommandable que celui de rubidium.

Les trois perchlorates de potassium, rubidium, césium se décomposent aux températures respectives 653°, 343° et 611°; il y a là un moyen de separer les trois métaux et de les doser.

Halogènes<sup>109</sup>.

Nitrate d'argent <sup>33</sup> .....	ClAg	70—600°	fig. 1
id. <sup>110</sup> .....	BrAg	70—946°	
id. <sup>111</sup> .....	IAg	60—900°	

Nous avons sélectionné aussi les autres méthodes suivantes:

Azotate de bismuth.....	F <sub>3</sub> Bi	au-dessous de 93°
Chlorure de plomb.....	FCIPb	66—538°
Chlorure de triphénylétain	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnF	60—158°
Nitron .....	ClO <sub>4</sub> H · C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	40—232°
Chlorure de palladium ...	I <sub>2</sub> Pd	84—365°
Nitrate d'argent.....	IO <sub>3</sub> Ag	80—410°

Le dosage du fluor par le chlorure de triphénylétain est excellent.

Silice<sup>112</sup>.

Molybdate d'ammonium + pyramidon ....	SiO <sub>2</sub> · 12MoO <sub>3</sub> · 3C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O · 4H <sub>2</sub> O	80—100°	fig. 89
---------------------------------------	---	---------	---------

Cette méthode ne vaut absolument rien, précisément, à cause du pouvoir réducteur du pyramidon, ce qui empêche de conserver le molybdène sous la valence six. Elle a été critiquée récemment par *T. Dupuis*<sup>113</sup>. La méthode utilisant l'antipyrine n'est pas meilleure. Nous avons alors sélectionné les trois méthodes suivantes:

Oxine .....	SiO <sub>2</sub> · 12MoO <sub>3</sub> · (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ON) <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	160—200°
id. ....	SiO <sub>2</sub> · 12MoO <sub>3</sub>	593—813°
Hexaméthylène tétramine ...	SiO <sub>2</sub> · 12MoO <sub>3</sub> · (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	80—150°
id. <sup>48</sup> ...	SiO <sub>2</sub> · 12MoO <sub>3</sub>	473—840°
Pyridine .....	SiO <sub>2</sub> · 12MoO <sub>3</sub> · (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	au-dessous de 100°
id. ....	SiO <sub>2</sub> · 12MoO <sub>3</sub>	370—825°

Phosphore<sup>113</sup>.

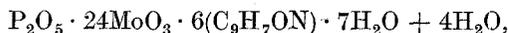
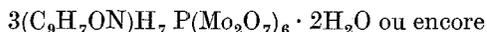
Mixture magnésienne <sup>114</sup> ...	$\text{PO}_4\text{MgNH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	à froid	fig. 72
id. ...	$\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$	au-dessus de 477°	id.
Réactif molybdique <sup>115</sup>	$\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}(\text{NH}_4)_3$	180—410°	fig. 90
id. <sup>116</sup>	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$	812—850°	id.
Oxine <sup>117</sup> .....	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot (\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	176—225°	fig. 91
id. ....	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$	800—852°	id.

On se reportera au chapitre *Magnésium* et à la figure 72.

La courbe de la figure 90 est relative à un précipité humide de phosphomolybdate d'ammonium auquel on donne habituellement la formule  $\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}(\text{NH}_4)_3 \cdot 2\text{NO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$  et qui perd de l'acide azotique et de l'eau jusqu'à 180°. Si l'on recommence l'inscription de la même courbe, mais, sur un précipité déjà séché à l'air libre, la perte de poids jusqu'à 180° correspond à  $2\text{NO}_3\text{H}$  et non à  $2\text{NO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . Le palier rigoureusement horizontal s'étendant de 180° à 410° correspond bien à la formule  $\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}(\text{NH}_4)_3$ .

A partir de 410°, entre 2 molécules de ce corps s'échappent  $6\text{NH}_3$  et  $3\text{H}_2\text{O}$  jusqu'à 540°; il est visible sur tous nos enregistrements que la destruction est encore plus profonde car les courbes présentent un crochet très net, puis remontent; il faut alors admettre une réduction passagère du molybdène, puis une réoxydation à l'air pour donner l'ensemble  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ . La remontée de cette courbe est très lente. Théoriquement le palier horizontal n'est atteint qu'entre 812° et 850°, mais, sans grande erreur sur le phosphore, on peut admettre le domaine de calcination 600—850°; après quoi, l'anhydride molybdique se sublime rapidement.

En ce qui concerne le phosphomolybdate d'oxine

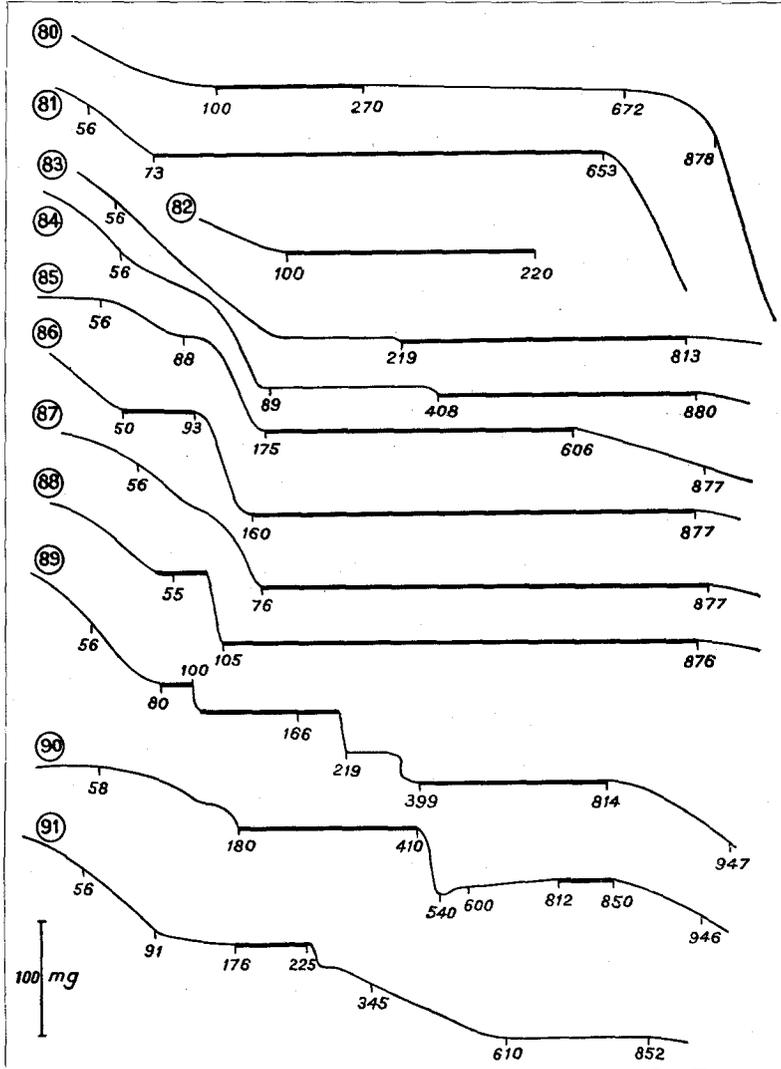


le palier de poids constant n'est atteint qu'entre 176° et 225°. La température (empirique) de 105° est bien trop basse.

Comme excellente méthode microchimique, il faut signaler aussi la pesée du phosphate d'argent-thallium  $\text{PO}_4\text{TlAg}_2$ , corps qui est instantanément sec et que l'on peut peser après l'avoir porté à toute température comprise entre 20 et 720°.

Soufre<sup>118</sup>.

Chlorure de baryum <sup>111</sup> .....	$\text{SO}_4\text{Ba}$	950—1100°	fig. 76
---	------------------------	-----------	---------



Courbes de pyrolyse des précipités analytiques.

Fig. 80. Platichlorure de potassium. Fig. 81. Perchlorate de potassium. Fig. 82. Dipicrylaminat de potassium. Fig. 83. Chlorure de potassium. Fig. 84. Sulfate de potassium. Fig. 85. Chlorure de lithium. Fig. 86. Sulfate de rubidium. Fig. 87. Sulfate de césium. Fig. 88. Sulfate de césium. Fig. 89. Silicomolybdate de pyramidon. Fig. 90. Phosphomolybdate d'ammonium. Fig. 91. Phosphomolybdate d'oxinium.

Les courbes obtenues en chauffant du sulfate de baryum qui provient du dosage du soufre ou qui provient du dosage du baryum ne sont pas rigoureusement les mêmes et cela se conçoit bien puisque les phénomènes d'adsorption sont différents dans les deux opérations.

A ce procédé classique, il faut ajouter les méthodes suivantes pour l'ion  $\text{SO}_4^{--}$ :

Bromure lutécobaltique . . . .	$\text{BrSO}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	au-dessous de $56^\circ$
Benzidine . . . . .	$\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$	$72-130^\circ$

Nous avons examiné aussi au cours de cette étude de 3 années, des réactifs divers pour des ions ne figurant pas dans le livre de *Hecht et Donau* et notamment:

Germanium	Cyanure	Sulfite
Niobium	Thiocyanate	Persulfate
Tantale	Cyanate	Fluorure
Tungstène	Ferrocyanure	Chlorite
Gallium	Ferricyanure	Iodate
Indium	Nitrite	Periodate
Yttrium	Nitrate	etc.

Les résultats sont ou seront publiés à leur ordre dans *Analytica Chimica Acta*, étude prolongée par un *complément* relatif à 100 précipités parus dans la littérature depuis le commencement de ce travail.

### Résumé.

Cette revue d'ensemble de tous les procédés servant à effectuer la microgravimétrie minérale nous permet de tirer les enseignements suivants:

1° La précision des mesures ne peut qu'augmenter si le séchage des précipités s'effectue dans les limites de température indiquées sur les paliers horizontaux.

2° La plupart des méthodes indiquées dans le *Traité* magistral de *Hecht et Donau* sont satisfaisantes. Quelques températures sont erronées; d'autres sont trop restrictives.

3° Lorsqu'une méthode ne s'avère pas satisfaisante, j'en propose une ou plusieurs autres qui, en règle générale, n'ont pas été expérimentées en microgravimétrie. La sélection faite et les nombres fournis pourront alors guider le chercheur dans l'avenir et lui faire gagner beaucoup de temps dans l'élaboration d'une méthode.

4° Lorsqu'un microchimiste croira découvrir un nouveau procédé, il devra aussitôt construire la courbe de thermolyse du précipité, après avoir vérifié, cela va de soi, son insolubilité et son comportement vis-à-vis des parois du vase. En construisant cette courbe (2 à 3 h), non seulement, il observera le ou les paliers éventuels, mais encore, il fera sans un geste de plus, l'analyse du précipité.

5° Si l'on ajoute que la construction de toutes ces courbes nous a permis, non seulement de préciser les températures limites des paliers (ce qui a produit beaucoup de surprises), de découvrir de nouvelles métho-

des, d'en condamner d'autres, autrement dit, de mettre de l'ordre dans la gravimétrie, mais aussi, d'effectuer des dosages automatiques, parfois en 12 minutes et de doser 2 ou 3 corps mélangés sans avoir besoin de les séparer, il me sera sans doute permis d'associer aussi quatorze collaborateurs enthousiastes au labeur d'un modeste artisan qui, selon l'expression du Doyen *P. E. Wenger* contribuent à chasser l'empirisme de la chimie analytique afin de l'élever au rang de science rationnelle.

### Zusammenfassung.

Die hier gebotene übersichtliche Zusammenstellung von Verfahren der anorganischen Mikrogewichtsanalyse ermöglicht folgende Nutzenanwendungen:

1. Die Genauigkeit der Bestimmungen kann nur gesteigert werden, wenn die Trocknung der Niederschläge innerhalb jener Temperaturgrenzen erfolgt, die einen horizontalen Abschnitt der Thermolysekurven einschließen.

2. Die meisten der in dem Buch von *Hecht* und *Donau* angegebenen Verfahren sind einwandfrei. Manche Temperaturangaben sind unrichtig; andere wieder sind zu eng begrenzt.

3. Sofern sich eine Methode nicht bewährt hat, werden eine oder mehrere andere vorgeschlagen, die bisher im allgemeinen für mikrogravimetrische Zwecke noch nicht experimentell erprobt wurden. Deren Auswahl und die mitgeteilten ziffermäßigen Angaben könnten in Hinkunft dem Analytiker bei der Ausarbeitung neuer Methoden Zeit und Mühe ersparen.

4. Bei Ausarbeitung neuer Verfahren sollte nach Feststellung der Unlöslichkeit des Niederschlages und nach der Prüfung von dessen Verhalten gegenüber dem Material der anzuwendenden Gefäße stets auch dessen Thermolysekurve aufgenommen werden. Bei der Ermittlung dieser Kurve wird innerhalb von zwei bis drei Stunden nicht nur das eventuelle Auftreten einer oder mehrerer Stufen festzustellen sein, sondern man erhält gleichzeitig ohne einen weiteren Handgriff eine Analyse des Niederschlages.

5. Die Aufnahme all dieser Kurven hat uns nicht nur die Möglichkeit gegeben, die Temperaturgrenzen der einzelnen Stufen genau festzulegen (womit allein schon erhebliche Vorteile gewonnen sind), neue Methoden anzugeben, andere abzulehnen — mit anderen Worten Ordnung in die Mikrogewichtsanalyse zu bringen — sondern darüber hinaus uns in die Lage versetzt, automatische Bestimmungen mitunter innerhalb von zwölf Minuten und in Gemischen von zwei oder drei Substanzen ohne vorgehende Trennung durchzuführen.

Es sei an dieser Stelle gestattet, unserer vierzehn unermüdlichen Mitarbeiter dankbar Erwähnung zu tun, die sich — nach einem Ausspruch von *P. E. Wenger* — an der Mühe beteiligt haben, den Empirismus der analytischen Chemie zu einer rationalen Wissenschaft zu erheben.

### Summary.

This collective review of all the procedures used for inorganic microgravimetry leads to the following general facts:

1. The precision of the measurements can only be increased if the drying of precipitates is carried out within the temperature limits shown on the horizontal levels.

2. Most of the methods indicated in the excellent volume by *Hecht* and *Donau* are satisfactory. Some temperatures are not correct; others are too restrictive.

3. When a method does not prove to be satisfactory, I suggest in its place one or several others, which, as a general rule, have not been tired out in microgravimetry. The choice of the method and the resulting data may serve as a future guide to the investigator and save him much time in the elaboration of a method.

4. When a microchemist believes that he has discovered a new procedure, he immediately should construct the curve of the thermolysis of the precipitate, after having verified, as a matter of course, its insolubility and its behavior toward the walls of vessel. In constructing this curve (2 to 3 hours), he will not only observe it or the eventual levels, but also he will have carried out the analysis of the precipitate without any additional effort.

5. Furthermore, the construction of all these curves has permitted us not only to fix precisely the temperature limits of the levels (which brought many surprises), to discover new methods, to condemn others (in other words to bring order into gravimetry) but also to accomplish some automatic determinations, sometimes in 12 minutes, and to determine 2 or 3 materials without the necessity of separating them.

The author has had the enthusiastic collaboration of 14 associates who, to quote the words of Dean *P. E. Wenger*, have contributed to banish empiricism from analytical chemistry in order to raise it to the rank of a rational science.

#### Diskussion.

H. Prof. *R. Dworzak* (Karlsruhe, Deutschland): Die von Kollegen *Duval* ausgearbeitete neue Methode ist von besonderer Bedeutung für die Untersuchung jeder neu einzuführenden Wägungsform, speziell bei Anwendung organischer Fällungsreagenzien.

#### Bibliographie.

- <sup>1</sup> *C. Duval*, Mikrochem. **35**, 242 (1950).
- <sup>2</sup> *C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **1**, 341 (1947).
- <sup>3</sup> *Y. Marin et C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **4** (1950) 393.
- <sup>4</sup> *A. A. Benedetti-Pichler*, Z. analyt. Chem. **64**, 418 (1924).
- <sup>5</sup> *F. Feigl et J. Pollak*, Mikrochem. **4**, 185 (1926).
- <sup>6</sup> *G. Spacu et P. Spacu*, Z. analyt. Chem. **90**, 182 (1932); **89**, 190 (1932).
- <sup>7</sup> *A. Friedrich et S. Rapoport*, Mikrochem. **18**, 227 (1935).
- <sup>8</sup> *C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **4**, 159 (1950).
- <sup>9</sup> *F. Hecht et H. Krafft-Ebing*, Mikrochem. **15**, 39 (1934).
- <sup>10</sup> *F. Hecht, W. Reich-Rohrwig et H. Brantner*, Z. analyt. Chem. **95**, 152 (1933).
- <sup>11</sup> *L. Moser et W. Reif*, Emich-Festschrift, 216 (1930).
- <sup>12</sup> *H. Brantner et F. Hecht*, Mikrochem. **14**, 30 (1933).
- <sup>13</sup> *C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **4**, 190 (1950).
- <sup>14</sup> *P. Wenger, C. Cimerman et M. Wyszewianska*, Mikrochem. **18**, 182 (1935).
- <sup>15</sup> *A. Okač*, Z. analyt. Chem. **89**, 109 (1932).
- <sup>16</sup> *Y. Marin*, Diplôme d'Etudes supérieures. Paris, 29 novembre 1949.
- <sup>17</sup> *F. Feigl*, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2083 (1923).
- <sup>18</sup> *R. Berg et H. Küstenmacher*, Emich-Festschrift, 26 (1930).
- <sup>19</sup> *W. Reif*, Mikrochem. **9**, 424 (1931).
- <sup>20</sup> *P. R. Ráy et J. Gupta*, Mikrochem. **17**, 14 (1935).
- <sup>21</sup> *A. A. Benedetti-Pichler*, Z. analyt. Chem. **62**, 321 (1923).
- <sup>22</sup> *S. Panchout et C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **4** (1950) sous presse.
- <sup>23</sup> *F. Hecht et R. Reissner*, Z. analyt. Chem. **103**, 261 (1935).
- <sup>24</sup> *R. Strebingner et E. Flaschner*, Mikrochem. **5**, 12 (1927).

- 25 *Ng. Dat Xuong et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, sous presse.
- 26 *A. Verdino*, *Mikrochem.* **6**, 5 (1928).
- 27 *F. Häuster*, *Z. analyt. Chem.* **64**, 361 (1924).
- 28 *S. Tribalat et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, sous presse.
- 29 *O. Michajłowa, S. Pevsner et N. Archipowa*, *Z. analyt. Chem.* **91**, 25 (1933).
- 30 *T. Dupuis et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, **4**, 262 (1950).
- 31 *F. Hecht et M. v. Mack*, *Mikrochim. Acta*, **2**, 218 (1937).
- 32 *H. Lieb et O. Wintersteiner*, *Mikrochem.* **2**, 80 (1924).
- 33 *E. Schwarz-Bergkampff*, *Z. analyt. Chem.* **69**, 341 (1926).
- 34 *J. Morandat et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, **4**, 498 (1950).
- 35 *G. Spacu et A. Pop*, *Mikrochim. Acta* **3**, 27 (1938).
- 36 *T. Dupuis et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, **4**, 201 (1950).
- 37 *T. Dupuis et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, **4**, 173 (1950).
- 38 *J. B. Niederl et E. P. Silbert*, *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 376 (1929).
- 39 *T. Dupuis*, *C. r. acad. sci., Paris* **228**, 841 (1949); *Mikrochem.* **35**, 449 (1950).
- 40 *T. Dupuis et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, **4**, 201 (1950) et Recherches inédites.
- 41 *H. D. R. Drew et C. R. Porter*, *J. Chem. Soc., London* 2091 (1929).
- 42 *C. Duval*, Recherches inédites.
- 43 *P. Champ, P. Fauconnier et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, sous presse.
- 44 *J. Meyer et K. Hoehne*, *Mikrochem.* **16**, 188 (1935).
- 45 *P. Champ, P. Fauconnier et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, sous presse.
- 46 *H. Holzer*, *Z. analyt. Chem.* **95**, 392 (1933).
- 47 *Ng. Dat Xuong et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, sous presse.
- 48 *C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, **1**, 33 (1947).
- 49 *R. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, sous presse.
- 50 *A. Okač*, *Z. analyt. Chem.* **88**, 189 (1932).
- 51 *R. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, sous presse.
- 52 *R. Strebinger et J. Pollak*, *Mikrochem.* **4**, 17 (1926).
- 53 *P. Wenger, C. Cimerman et A. Corbaz*, *Mikrochim. Acta*, **2**, 314 (1937).
- 54 *F. Hecht et F. Korkisch*, *Mikrochim. Acta*, **3**, 313 (1938).
- 55 *M. De Clercq et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, sous presse.
- 56 *C. Cimerman et P. Wenger*, *Mikrochem.* **24**, 148, 153, 162 (1938).
- 57 *C. Cimerman et P. Wenger*, *Mikrochem.* **18**, 53 (1935).
- 58 *P. R. Rây et M. K. Bose*, *Mikrochem.* **17**, 11 (1935).
- 59 *E. Kroupa*, *Mikrochem.* **27**, 4 (1939).
- 60 *P. Wenger, C. Cimerman et G. Tschanun*, *Mikrochim. Acta*, **1**, 51 (1937).
- 61 *T. Dupuis, J. Besson et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, **3**, 599 (1949).
- 62 *A. Morette et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, **4**, 490 (1950); *C. r. acad. sci. Paris* **230**, 545 (1950).
- 63 *F. Hecht et W. Reich-Rohrwig*, *Monatsh. Chem.* **53/54**, 596 (1929).
- 64 *E. Kroupa et F. Hecht*, *Z. anorg. Chem.* **236**, 190 (1938).
- 65 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, **2**, 53 (1948).
- 66 *T. Dupuis*, *C. r. acad. sci. Paris* **230**, 957 (1950); *Mikrochem.* **35**, 477 (1950).
- 67 *H. Thurnwald et A. A. Benedetti-Pichler*, *Mikrochem.* **11**, 205 (1932).
- 68 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, **3**, 191 (1949).
- 69 *A. A. Benedetti-Pichler*, *Pregl-Festschrift* **9** (1929).
- 70 *T. Dupuis et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, **3**, 345 (1949).
- 71 *S. Peltier et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, **2**, 210 (1948).
- 72 *T. Dupuis et C. Duval*, *C. r. acad. sci. Paris* **228**, 401 (1949); *Analyt. Chim. Acta*, **3**, 589 (1949).
- 73 *E. Kroupa et F. Hecht*, expériences inédites dans *Hecht et Donau*, p. 210.
- 74 *F. Hecht et W. Ehrmann*, *Z. analyt. Chem.* **100**, 98 (1935).

- 75 *F. Feigl, F. Hecht et F. Korkisch*, expériences inédites dans *Hecht et Donau*, page 214.
- 76 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **2**, 218 (1948).
- 77 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **2**, 222 (1948).
- 78 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **2**, 226 (1948).
- 79 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **3**, 186 (1949).
- 80 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **2**, 228 (1948).
- 81 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **3**, 438 (1949).
- 82 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **3**, 189 (1949).
- 83 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **3**, 183 (1949).
- 84 *J. Stachtchenko et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, sous presse.
- 85 *F. Hecht et J. Donau*, *Mikrogewichtsanalyse*, page 217.
- 86 *T. Dupuis et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **4**, 180 (1950).
- 87 *R. Berg et H. Küstenmacher*, *Emich-Festschrift* 26 (1930).
- 88 *R. Berg et H. Teitelbaum*, *Z. analyt. Chem.* **81**, 1 (1930).
- 89 *F. Hecht*, *Mikrochim. Acta* **2**, 197 (1937).
- 90 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **2**, 45 (1948).
- 91 *R. Strebinger et W. Reif*, *Pregl-Festschrift* 319 (1929).
- 92 *T. Dupuis*, *Journées de Chimie analytique Paris*, 22 Nov. 1950.
- 93 *A. A. Benedetti-Pichler et F. Schneider*, *Emich-Festschrift* 8 (1930).
- 94 *S. Peltier et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **1**, 353 (1947).
- 95 *R. Dworzak et W. Reich-Rohrwig*, *Z. analyt. Chem.* **86**, 98 (1931).
- 96 *A. A. Benedetti-Pichler*, *Z. analyt. Chem.* **64**, 420 (1924).
- 97 *S. Peltier et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **1**, 355 (1947).
- 98 *R. Strebinger et J. Mandl*, *Mikrochem.* **4**, 168 (1926).
- 99 *S. Peltier et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **1**, 360 (1947).
- 100 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **2**, 97 (1948).
- 101 *R. Dworzak et A. Friedrich-Liebenberg*, *Mikrochim. Acta* **1**, 177 (1937).
- 102 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **2**, 105 (1948).
- 103 *P. Wenger, C. Cimerman et C. J. Rzymowska*, *Mikrochem.* **20**, 1 (1936).
- 104 *I. M. Kollhoff et G. H. Bendix*, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.* **11**, 94 (1939).
- 105 *T. Dupuis*, *Diplôme d'Etudes supérieures. Paris, 1948.* — *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **2**, 57 (1948).
- 106 *H. Roth*, *Mikrochem.* **21**, 227 (1937).
- 107 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **2**, 110 (1948).
- 108 *T. Duval et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **2**, 205 (1948).
- 109 *T. Dupuis et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, sous presse.
- 110 *F. Emich*, *Lehrbuch der Mikrochemie*, 2e Ed., J. F. Bergmann, München. 1946. p. 186.
- 111 *F. Pregl*, *Quantitative organische Mikroanalyse*, 5. Auflage, neubearbeitet von *H. Roth*, Springer-Verlag Wien. 1947. p. 114.
- 112 *T. Dupuis et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **4**, 500 (1950).
- 113 *T. Dupuis*, *Mikrochem.* **35**, 458 (1950).
- 114 *H. Thurnwald et A. A. Benedetti-Pichler*, *Z. analyt. Chem.* **86**, 41 (1931).
- 115 *H. Lieb*, dans *F. Pregl*, *Quantitative organische Mikroanalyse*, 5. Auflage, neubearbeitet von *Dr. H. Roth*, Springer-Verlag Wien. 1947. p. 156.
- 116 *H. Krafft-Ebing*, *Thèse. Vienne* 1934.
- 117 *K. Scharrer*, *Biochem. Z.* **261**, 444 (1933).
- 118 *T. Dupuis et C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta*, sous presse.
- 119 *W. A. Pjankow*, *Chem. Zbl.* **37**—1, 3523.
- 120 *G. Spacu et G. Suciui*, *Z. analyt. Chem.* **78**, 244 (1929).
- 121 *C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **3**, 335 (1949).