Sur un nouvelle méthode de dosage du mercure à l'état de calomel

Autor(en): **Wenger, P. / Stehli, H.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **4 (1922)**

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-742030

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

$NaNO_2$ calculé	$NaNO_2$ trouvé	% du chiffre théorique
0.4526	0.4521	99,89 %
0,4375	0.4372	99,93 %
0.1230	0,1229	99,94 %
0.0246	0.02458	99,9 %

(Travail du laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève.)

P. WENGER et H. STEHLI. — *Sur une nouvelle méthode de dosage du mercure à l'état de calomel.*

Lorsqu'on se trouve en présence d'une solution contenant le mercure à l'état de ion mercurique, on utilise généralement l'acide phosphoreux pour précipiter le mercure à l'état de chlorure mercureux (calomel) pour le doser ensuite comme tel. Or suivant les conditions dans lesquelles on se trouve, la réduction va plus loin et l'on obtient finalement un mélange de calomel et de mercure métallique, ce qui a pour effet de fausser les résultats de l'analyse.

Les réactions d'induction, étudiées dans les phénomènes d'oxydation, de réduction, de précipitation, etc., nous ont donné l'idée d'employer comme réducteur l'acide oxalique en présence d'un inducteur, qui, dans le cas particulier est le permanganate de potassium.

Ces réactions d'induction, appelées par OSTWALD « gekoppelte Vorgänge » et déjà étudiées par un certain nombre d'auteurs, parmi lesquels nous pouvons citer KESSLER et CHILOFF se caractérisent par les indices suivants:

Deux réactions prenant part au même phénomène, dont l'une se fait avec une vitesse très faible et l'autre avec une vitesse très grande lorsqu'elles sont prises séparément, se font ensemble très rapidement.

Les constituants de la réaction rapide agissent donc comme accélérateurs vis-à-vis des constituants de la réaction lente.

Exemple: en solution diluée, l'acide tartrique semble ne pas être oxydé par l'acide chromique; par contre l'anhydride arsé-

nieux, dans les mêmes conditions est immédiatement oxydé par cet acide chromique. Or si l'on ajoute à la solution d'acide tartrique de l'acide arsénieux, l'oxydation du premier devient aussi rapide que celle du second.

Dans ce processus, l'acide arsénieux porte le nom *d'inducteur* dans l'exemple que nous avons choisi, l'acide chromique le nom *d'actor* et l'acide tartrique celui *d'acceptor*. Le rapport suivant lequel l'actor partage son action entre l'inducteur et l'acceptor porte le nom de *facteur d'induction* et peut être exprimé comme suit:

$$\mathcal{J} = \frac{\text{quantité d'acceptor transformé}}{\text{quantité d'inducteur transformé}}.$$

Ces réactions d'induction diffèrent des réactions catalytiques par le fait que la concentration de chaque corps réagissant varie au cours du processus.

Sans entrer dans l'étude critique de ces réactions nous avons appliqué ces données à notre problème de la façon suivante:

L'acide oxalique ne réduit pas pratiquement le chlorure mercurique, par contre il réagit instantanément avec le permanganate de potassium, donc ce dernier corps doit pouvoir agir comme inducteur tandis que le chlorure mercurique sera l'acceptor et pour que ce dernier soit complètement transformé, il faudra un facteur d'induction très grand, donc introduire une quantité très faible de permanganate de potassium, pour que toute l'action de l'acide oxalique se porte sur le chlorure mercurique.

D'autre part, lors de la réduction du chlorure mercurique par l'acide oxalique, il y a mise en liberté d'acide chlorhydrique et les ions H de cet acide, peuvent par une réaction secondaire entraver cette réduction.

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4H_2 \rightleftarrows Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + \underline{2\,HCl}\,.$$

Nous avons dû tenir compte de ce fait dans l'établissement de notre méthode. Après de nombreux essais, voici quel est le procédé que nous proposons:

A 10 cm³ d'une solution normale, acide, de bichlorure de mercure, on ajoute un excès d'acétate d'ammonium (2 gr env.)

puis 0,4-0,5 d'oxalate d'ammonium. Le volume étant de 100 cm³ environ, on chauffe cette liqueur à 70-80°. On ajoute alors, goutte à goutte, en remuant, 1 cm³ d'une solution de permanganate 1/10 normale. Le chlorure mercureux précipite alors sous forme floconneuse en même temps qu'il se produit un dégagement de CO_2. On laisse refroidir, le précipité se dépose; on filtre par décantation et lave à l'eau chaude, le précipité est transporté sur un creuset de Gooch taré, on lave encore à l'eau froide, on sèche à 100° et l'on pèse à poids constant.

Hg_2Cl_2 calculé	Hg_2Cl_2 trouvé	% du chiffre théorique
0gr,2361	0gr,2357	99,83 %
0 ,2361	0 ,2362	100,04 %
0 ,2361	0 ,2366	100,21 %
0 ,2361	0 23603	99,97 %
0 ,2311	0 ,23595	99,93 %

Ces réactions d'induction nous semblent intéressantes dans le domaine de l'analyse et nous avons l'intention de les appliquer pour l'établissement d'un certain nombre de dosages nouveaux.

(Travail du laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève.)

R. Chodat et E. Rouge. — *Sur un type d'oxygénase répandu dans le règne végétal.*

Il semble que l'on soit actuellement assez généralement d'accord pour considérer les laccases comme constituées par des systèmes peroxydase-peroxyde selon la théorie de Chodat et Bach. Ces derniers ont donné le nom d'oxygénase aux peroxydes de nature inconnue dont plusieurs présentent le caractère ferment c'est-à-dire d'être thermolabile. Chodat et Bach étudiant l'action de la catalase sur le peroxyde d'hydrogène ont reconnu que ce ferment ne décompose pas l'éthylhydroperoxyde. On en a conclu, peut-être avec trop de hâte que la catalase serait sans action sur les peroxydes organiques et en