Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 4 (1922)

Artikel: Sur un nouvelle méthode de dosage du mercure à l'état de calomel
Autor: Wenger, P. / Stehli, H.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-742030

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://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