Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 6 (1953)
Heft: 3

Artikel: Séparation et microdosage électrolytiques du cuivre et du zinc dans les laitons
Autor: Tschanun, Gustave-Bernard
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-740006

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: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

SÉPARATION ET MICRODOSAGE ÉLECTROLYTIQUES DU CUIVRE ET DU ZINC DANS LES LAITONS

PAR

Gustave-Bernard TSCHANUN

(Avec 3 fig.)

I. INTRODUCTION

Les recherches rapportées ci-après ont été entreprises dans le laboratoire de microchimie de l'Université de Genève (professeur Paul-E. Wenger). Elles peuvent se résumer de la façon suivante:

1° Recherche bibliographique des méthodes de dosages micro-électrolytiques du cuivre, puis du zinc;
2° Contrôle de ces procédés, et étude des divers facteurs qui les influencent: quantité de métal ou de solution, durée de l'électrolyse, température, voltage et ampérage, etc.;
3° Modification des méthodes pour le dosage du zinc;
4° Etablissement d'une nouvelle façon de doser le plomb, par dépôt à la cathode;
5° Création d'une méthode rapide de séparation et de dosage du cuivre et du zinc dans un mélange synthétique, puis dans les laitons.

Cette dernière méthode, publiée dans *Mikrochimica Acta*, a été citée ensuite dans toutes les revues principales de chimie analytique; elle est décrite dans le traité de microchimie de Brantner et Hecht; la méthode mise au point pour le dosage du zinc est citée dans la dernière édition du traité classique de Pregl (Pregl-Roth).

II. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

§ 1. Généralités.

La majorité des auteurs utilisent l'appareil que Pregl [1] [1] a imaginé pour le dosage du cuivre. La plupart s'en déclarent satisfaits [2, 3, 4, 5, 6, 7], d'autres y apportent diverses modifications [8, 9, 10, 11, 12, 13].

Pour laver la cathode, on la plonge successivement dans de l'eau, de l'alcool, de l'éther. Benedetti-Pichler, dans une étude très complète de la méthode de Pregl [14], indique un lavage à l'eau seulement, ce qui donne de bons résultats même si le dépôt du cuivre est spongieux.

On sèche généralement la cathode au-dessus de la flamme d'un Bunsen. Certains auteurs [15, 16] préfèrent le séchage à l'étuve, procédé qui est long et demande des précautions [15].

La durée de refroidissement entre le séchage et la pesée de la cathode varie, selon les auteurs, de 2 à 5 minutes [14].

§ 2. Electrolyse du cuivre.

C'est pour doser ce métal que Pregl a mis au point sa méthode de microélectrolyse [1], et c'est également l'électrolyse du cuivre qu'étudient presque tous les auteurs. Pregl opère en solution sulfurique, à ébullition et sous une tension de 2 volts.

Pour éviter la formation de bulles à la cathode, et obtenir ainsi une meilleure adhérence du métal, Friedrich [17] indique d'électrolyser à une température inférieure au point d'ébullition, ce qui nécessite une prolongation notable de la durée de l'opération.

La question importante, dans ce dosage, est celle du choix de l'électrolyte. Pour le cuivre seul, l'acide sulfurique convient

[1] Les chiffres entre crochets renvoient à l'index bibliographique, page 142.

bien; on redissout et électrolyse à nouveau si d'autres métaux se sont déposés avec lui [1]. L'emploi de sulfate d'ammonium avec 2 gouttes d'acide sulfurique donne aussi un bon résultat, meilleur que celui d'une solution ammoniacale [8, 9]. Si le cuivre est en présence d'autres métaux, l'adjonction d'acide nitrique est préférable; dans ce cas, l'électrolyse est plus longue: c'est la méthode de Benedetti-Pichler [14] où le dosage a lieu en milieu sulfonitrique, avec une tension de 3 volts.

Hernler et Pfeningberger [12] comparent le dosage du cuivre dans des solutions sulfurique, nitrique, cyanhydrique ou ammoniacale. MacNervin et Bournique [16] étudient la précision de chacune des opérations du dosage du cuivre.

§ 3. Electrolyse du zinc.

Dans la méthode Neumann-Spallart [3], il faut argenter la cathode avant l'électrolyse du zinc. Dans le tube à électrolyse, la solution de sel de zinc est additionnée goutte à goutte d'une solution diluée d'hydroxyde de sodium, jusqu'à ce que le précipité d'hydroxyde de zinc formé soit dissous comme zincate. Il faut éviter un excès de la solution d'hydroxyde de sodium.

Clarke et Hermance [11] opèrent à une température de 25° C., avec une tension de 3 volts et une intensité de 150 mA.

§ 4. Séparation du cuivre et du zinc.

La bibliographie n'indique aucune méthode microélectrolytique. Par contre, un article de Lassieur [18] traite d'une électroanalyse rapide du cuivre et du zinc par macroélectrolyse. Il faut employer l'acide nitrique pour l'électrolyse du cuivre, sinon les résultats sont trop forts. Mais il ne doit l'être qu'en quantité limitée pour qu'il n'empêche pas le dépôt du zinc en solution alcaline.

§ 5. Dosage du cuivre et du zinc dans les laitons industriels.

Lassieur, dans la méthode que nous venons de citer, ne dose le cuivre et le zinc que dans un mélange synthétique.

La méthode Benedetti-Pichler concerne le dosage du cuivre dans un laiton industriel, mais elle n'envisage pas la possibilité d'un dosage subséquent du zinc.

Il n'est donc pas certain que ces deux méthodes puissent être combinées l'une à l'autre, même si la méthode Lassieur est applicable en microchimie.

De toute façon, il restera à résoudre le problème de la présence du plomb dans l'électrolyse du zinc. Le plomb ne peut pas être éliminé par dépôt à l'anode, ce qui nécessiterait l'adjonction d'une quantité d'acide nitrique telle qu'elle empêcherait ensuite le dosage du zinc. On ne peut pas non plus chasser l'acide nitrique par l'acide sulfurique, puisque le sulfate de plomb est soluble dans la solution d'hydroxyde de sodium.

En revanche, on pourrait s'inspirer de la macrométhode de Springer [19]: l'auteur attaque 0,5 g d'alliage par 10 cm^3 d'acide nitrique ($d = 1{,}4$), puis ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que l'hydroxyde de cuivre soit redissous. On filtre. Le fer, le plomb, l'aluminium restés sur le filtre peuvent être dosés. Le filtrat est additionné de 10 cm^3 d'acide sulfurique concentré, et électrolysé pour le cuivre à 4 volts. Dans la solution, on neutralise par l'hydroxyde de sodium, on ajoute un excès de 10 g d'hydroxyde de sodium, et on dose le zinc.

III. PARTIE EXPÉRIMENTALE

§ 1. Généralités.

A. *Vue d'ensemble du travail effectué.*

Nous avons commencé par étudier les divergences de méthodes notées dans la bibliographie.

Plus tard, nous avons été amené à apporter successivement diverses modifications techniques dans l'appareillage et les manipulations. Pour la clarté de la lecture, nous en avons rassemblé l'exposé dans le chapitre C ci-dessous (Appareillage et manipulations).

Pour le dosage du cuivre, nous avons contrôlé les méthodes indiquées dans la bibliographie: celle de Pregl (électrolyse en solution sulfurique) et celle de Benedetti-Pichler (en solution sulfonitrique). Ces deux méthodes conviennent bien. Nous avons établi dans quelles limites les conditions de l'électrolyse pouvaient varier. Puis la méthode Benedetti-Pichler a été adaptée en vue de la séparation cuivre-zinc, en effectuant l'électrolyse dans un faible volume de liquide. Il a été fait 120 électrolyses du cuivre seul, dont les numéros originaux vont de 1 à 120 (dont quelques essais qualitatifs).

Pour le zinc, nous avons opéré selon la méthode Neumann-Spallart, dont nous avons étudié les divers facteurs, et que nous avons dû modifier. Ce travail a exigé 320 dosages portant les numéros 121 à 440, plus quelques essais parmi les numéros 441 à 584.

Il est évident qu'avant de prolonger l'étude de cette méthode, nous avions procédé à quelques essais d'orientation de la séparation du cuivre et du zinc. Mais, pour suivre dans cet exposé un ordre logique, nous avons groupé le compte rendu des essais concernant la séparation après celui de l'étude sur le dosage du zinc seul. Nous avons exécuté 72 dosages du cuivre en présence du zinc, et, sur les mêmes prises, autant d'électrolyses du zinc après élimination du cuivre, en faisant varier les

pourcentages de l'un de ces métaux par rapport à l'autre (numéros 441 à 584).

Enfin, nous avons étudié l'influence que peuvent avoir sur ces électrolyses les autres métaux généralement contenus dans les laitons industriels. Nous avons fait pour cela 185 essais divers, et nous avons constaté que le plomb pouvait se doser exactement, en utilisant les mêmes conditions d'électrolyse que pour le zinc (numéros 585 à 773).

B. *Tableaux des essais mentionnés.*

Nous avons rapporté ici, dans le détail, 186 des 733 électrolyses effectuées au total; il était évidemment sans intérêt de lire des séries d'essais analogues; ceux qui sont mentionnés sont donc des exemples pour chaque série.

Pour la clarté de la lecture, nous les avons groupés en séries, qui ne sont pas classées en ordre chronologique, mais qui suivent l'ordonnance du texte. Les essais sont numérotés dans l'ordre où ils ont été exécutés.

Les résultats indiqués sont ceux de dosages individuels, et non des moyennes comme on le trouve souvent dans la bibliographie.

Les indications qui sont valables pour toute une série sont groupées en tête du tableau; les autres figurent dans les colonnes. Les poids sont indiqués en centièmes de milligrammes.

C. *Appareillage et manipulations.*

a) *Prises de la solution à doser.*

Au début de notre étude, nous avons utilisé une pipette [14]; ensuite une microburette à remplissage latéral; enfin une microburette à remplissage automatique.

b) *Appareil à électrolyses.*

Nous avons utilisé l'appareil de Pregl, qui nous a donné satisfaction. Nous l'avons monté, au début, comme l'indique Pregl [1], avec des accumulateurs: deux pour le dosage du cuivre, et trois pour celui du zinc. L'obligation de les faire

souvent recharger, et le risque de les voir se décharger en cours d'électrolyse, nous ont amené à les brancher sur le secteur, en intercalant un redresseur de courant; ce moyen assure une charge permanente des accumulateurs.

Puis nous avons ajouté dans le circuit, en plus de la résistance, un potentiomètre qui permet un réglage progressif et précis de la tension (figure 1).

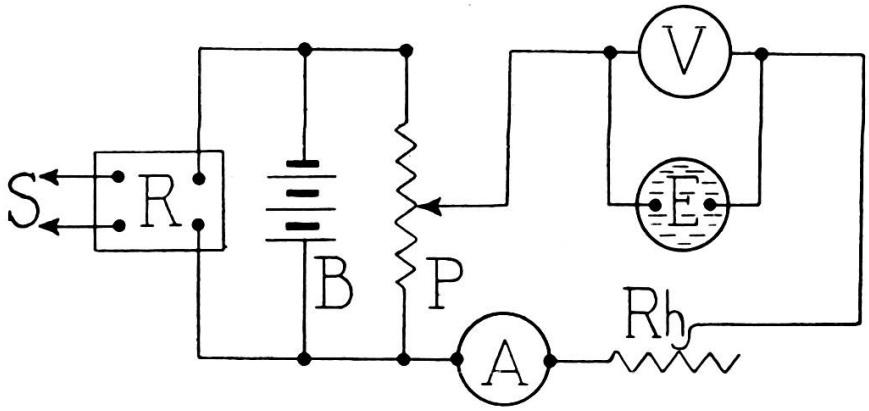

Fig. 1.

Montage de l'appareil de Pregl.

S Secteur.
R Redresseur.
B Batterie d'accumulateurs.
P Potentiomètre.
A Ampèremètre.
Rh Rhéostat.
E Tube à électrolyse (appareil de Pregl).
V Voltmètre.

c) *Lavage de la cathode.*

On peut rincer la cathode à l'eau seulement [14], ou à l'eau et à l'alcool [16], ou encore à l'eau, à l'alcool et à l'éther [1]. Nous avons lavé dans les trois liquides, placés dans trois éprouvettes. Mais ces liquides de lavage se salissent rapidement; nous avons donc mis l'eau de lavage dans une fiole à jet, de façon à pouvoir rincer la cathode pendant qu'elle est encore dans le tube à électrolyse; plus tard, nous avons procédé de même avec l'alcool; seul l'éther a été conservé dans une éprouvette, où il est changé très fréquemment.

d) *Séchage de la cathode.*

La cathode ne doit être manipulée qu'avec des pincettes recouvertes de caoutchouc ou de peau de daim [8, 12].

Nous avons commencé par sécher la cathode au-dessus de la flamme du Bunsen; ensuite, par crainte d'une oxydation ou d'une volatilisation (du zinc), nous avons essayé de la sécher en la plaçant pendant 10 minutes dans l'étude à 105° C. [15, 16]. Le résultat a été défavorable: le cuivre devient irisé (dans le dosage du zinc, le cuivrage dépasse la hauteur du dépôt de zinc sur la tige de la cathode); après dissolution du métal déposé, le platine est noirci et difficile à nettoyer. Nous avons renoncé à cette méthode; en revanche, nous avons dès lors interposé une toile métallique entre la flamme et la cathode, qui de plus, doit être séchée à une hauteur telle que la chaleur y soit aisément supportable à la main. Ayant été lavée à l'éther, la cathode est très vite sèche (voir aussi [20]).

L'extrémité de la cathode qui plongeait dans le petit godet de connexion à mercure doit être rougie à la flamme d'un Bunsen [1].

e) *Refroidissement.*

Nous refroidissons sur un bloc de nickel placé à côté de la balance.

En ce qui concerne le temps de refroidissement de la cathode avant la pesée, la durée de deux minutes, indiquée par Benedetti-Pichler [14], est nettement insuffisante. Les essais rapportés ci-dessous en fournissent la preuve. La colonne A indique les minutes, comptées à partir du moment où la cathode est retirée de la flamme; dans la colonne B, on a noté directement les chiffres lus sur la balance, en centièmes de milligrammes.

Cathode couverte de cuivre		Cathode sans dépôt	
A	B	A	B
2	+ 122	2	— 142
3	+ 123	3	— 139
4	+ 126	4	— 138
5	+ 127	5	— 138
6	+ 127	6	— 138
7	+ 127		

La durée de refroidissement ne sera donc pas inférieure à 5 minutes. Elle doit naturellement rester exactement la même avant la pesée de la tare et avant la pesée finale.

f) *Pesée.*

Nous pesons sur une microbalance à amortissements, au 0,01 de mg; entre deux lectures, l'erreur de pesée peut donc être de 0,02 mg au maximum.

Au cours de nos recherches sur le zinc, nous avons comparé les résultats donnés par des pesées effectuées sur deux balances différentes, pour une même analyse (série 1).

Série 1.

Avec la cinquième solution pour le zinc, à 0,998 mg par cm^3.
(Sauf le numéro 385)

N° de l'essai	Volume de la prise cm^3	Métal	Poids théorique mg. 10^{-2}	Poids trouvé mg. 10^{-2}	Différence mg. 10^{-2}	Balance utilisée
384	1,1	Zn	110	116	+ 6	au 1/100 mg
				111,6	+ 1,6	au 1/1000
385	1	Cu	15	13	— 2	au 1/100
				15	0	au 1/1000
386	1,1	Zn	110	112	+ 2	au 1/100
				112	+ 2	au 1/1000
396	1,5	Zn	150	155	+ 5	au 1/100
				154	+ 4	au 1/1000

Après 37 essais, la tare de l'électrode a diminué de 10 centièmes de mg, ce qui fait une diminution de poids de 2,7 γ en moyenne par électrolyse [12, 16, 21].

g) *Nettoyage des électrodes et du tube.*

Le cuivre et le zinc se dissolvent instantanément dans de l'acide nitrique ($d = 1{,}42$), à 50% (en volume).

Il faut penser à laver également l'anode, à rincer chaque jour le tube à électrolyse avec la solution chromique, à

nettoyer les électrodes de temps à autre au moyen de carbonate de sodium et en les chauffant au rouge.

§ 2. Dosage du cuivre.

A. *Solutions utilisées.*

Pour les essais 1 à 60, nous avons préparé une solution contenant 1 mg de cuivre dans un centimètre cube, ce qui fait 3,9283 g de sulfate de cuivre cristallisé $SO_4Cu.5\ OH_2$ dans un litre d'eau. Le titre a été vérifié par macroélectrolyse et par dosage comme sulfure, sur des prises de 50 cm^3; il est de 1,00 mg de cuivre par centimètre cube.

Les numéros 60 à 120 ont été effectués avec une solution de sulfate de cuivre cristallisé, dosé ecomme la précédente, au titre de 1,984 mg par centimètre cube.

B. *Etude des conditions de l'électrolyse.*

C'est la méthode de Pregl qui a d'abord été appliquée, en faisant varier tour à tour l'une des conditions de l'électrolyse, les autres restant constantes:

a) *La température.*

Au cours des premiers essais, effectués à ébullition, il a été constaté que le métal déposé était toujours bien adhérent à la cathode; aussi avons-nous continué à électrolyser à cette température.

b) *La durée de l'électrolyse.*

L'indication de l'ampèremètre diminue au cours de l'électrolyse, pour atteindre un minimum constant au bout de 8 à 9 minutes, ce qui indique que le dépôt de cuivre est terminé à ce moment (série 2).

Série 2.

Avec la première solution pour le cuivre, à 1,00 mg par cm³.
Electrolyte: une goutte d'une solution d'acide sulfurique ($d = 1{,}84$), à 50% (en volume).
Tension: 2 volts exactement.
Intensité: 0,06 à 0,07 ampère au début de l'électrolyse.
Volume de la prise de solution: 2 cm³.

N° de l'essai	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Différence %	Durée min.
37	200	203	+ 3	+ 1,5	15
39		203	+ 3	+ 1,5	10
41		197	— 3	— 1,5	8
43		194	— 6	— 3	5

Le tableau ci-dessus montre que le dépôt est complet en 10 minutes, mais qu'il ne l'est pas encore en 8 minutes.

Au cours de l'analyse des alliages, nous avons pu déposer 450 centièmes de mg de cuivre en 15 minutes (série 31, n° 583). Mais il faut que l'ampérage soit suffisant. Avec 360 mg, on obtient le résultat théorique en 15 minutes, sous 0,30 ampère (n° 586); avec la même quantité et la même durée, mais une intensité de 0,15 ampère, le résultat est trop faible de 18 centièmes de mg (n° 588).

c) *La quantité de cuivre.*

Nous avons d'abord électrolysé 3 mg de cuivre, puis cette quantité a été diminuée de plus en plus, afin de voir quelle serait la plus petite prise encore dosable [12, 22]. Un dépôt de 0,25 mg de cuivre est encore nettement visible; celui de 0,1 mg l'est à peine; une quantité inférieure ne se voit plus sur la cathode (série 3).

En vue de la séparation du cuivre et du zinc, il a été fait quelques dosages en présence de zinc (série 4), et d'autres avec un volume total de 2 cm³ de liquide dans le tube à électrolyse (série 5); les résultats ont été aussi bons que précédemment. En outre, deux essais à blanc, c'est-à-dire sans la solution de

sulfate de cuivre, les autres conditions restant semblables, n'ont pas donné de variation dans le poids de l'électrode (série 6).

Série 3.

Mêmes conditions que la série 2, mais le volume de la prise varie. La durée de l'électrolyse est toujours de 20 minutes.

N° de l'essai	Prise cm³	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Différence %
5	3	300	302	+ 2	+ 0,67
11	2	200	200	0	0
14	1	100	96	— 4	— 4
17	0,5	50	51	+ 1	+ 2
21	0,25	25	26	+ 1	+ 4
25	0,1	10	9	— 1	— 10
29	0,05	5	5	0	0
33	0,03	3	4	+ 1	+ 25
34	0,03	3	3	0	0

Séries 4 à 6.

Deuxième solution de sulfate de cuivre à 1,984 mg par cm³.
Electrolyte: 2 gouttes d'acide sulfurique ($d = 1,84$).
Tension: 2 à 3 volts.
Intensité: 0,02 à 0,11 ampère.
Durée: 20 minutes, dont 5 de refroidissement; on éteint après 10 minutes d'électrolyse, et on rince au même moment.

Série	N°	Prise cm³	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Différence %
4	84	2	396,8	398	+ 1,2	+ 0,3
	87			397,5	+ 0,7	+ 0,17
5	90	1	198,4	201	+ 2,6	+ 1,3
	92			200	+ 1,6	+ 0,8
	93			198,5	+ 0,1	+ 0,05
6	97	0	0	0	0	—
	98			— 1	— 1	—

d) *La quantité de l'électrolyte.*

La quantité d'électrolyte introduite dans la solution ne semble pas jouer de rôle quant au résultat (séries 7, 8, 9).

Séries 7 à 9.

Mêmes conditions que les séries 4 à 6, mais la quantité de l'électrolyte varie.

Série	N°	Prise cm³	Poids théor.	Poids trouvé	Différence	Diff. %	Gouttes SO_4H_2
7	62	2	396,8	397,5	+ 0,7	+ 0,17	2 (ac. conc.)
	63			397	+ 0,2	+ 0,05	
8	67	1	198,4	198	— 0,4	— 0,2	1 (ac. 50%) = ½ d'ac. conc.
	68			200	+ 1,6	+ 0,8	
9	73	2	396,8	399	+ 2,2	+ 0,06	1 (ac. 25%) = ¼ d'ac. conc.
	74			395	— 1,8	— 0,45	

e) *La nature de l'électrolyte.*

On utilise alors la méthode de Benedetti-Pichler [14]. Le réfrigérant a été conservé, bien que l'auteur le déclare inutile. Au lieu de retirer d'abord l'anode à la fin de l'électrolyse, nous avons enlevé les deux électrodes ensemble pour laver immédiatement la cathode, afin d'éviter une redissolution du cuivre dans la solution très acide. (Nous verrons, à propos du zinc, qu'un lavage par siphonage est préférable dans le cas du dosage d'un seul des deux métaux; pour la séparation cuivre-zinc, nous lavons la cathode, couverte de cuivre, dans le tube à électrolyse).

En milieu nitrique, le dépôt semble plus rapide qu'en solution sulfurique. Au cours des essais effectués par cette méthode, nous avons également fait varier l'acidité (série 10); puis nous avons constaté qu'en 12 minutes le dépôt était complet (série 11).

Des essais ont aussi été faits en solution sulfonitrique (série 12).

Séries 10 et 11.

Avec la première solution de cuivre, à 1,00 mg par cm^3.
Prises de 2,5 cm^3.
Electrolyte: acide nitrique concentré ($d = 1,42$).
Voltage: 3 volts.
Ampérage: 0,2 à 0,3 ampère.
Durée totale: 25 minutes pour la série 10
12 minutes pour la série 11.

Série	N°	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Différence %	NO_3H
10	46	250	252	+ 2	+ 0,8	1 goutte
	47		241	— 9	— 3,6	0,1 cm^3
	49		246	— 4	— 1,6	0,2 »
	52		252	+ 2	+ 0,8	0,3 »
11	54	250	252	+ 2	+ 0,8	0,3 »

Série 12.

Avec la deuxième solution pour le cuivre à 1,984 mg par cm^3.
Electrolyte: 2 gouttes d'acide sulfurique concentré ($d = 1,84$), et 2 gouttes d'acide nitrique ($d = 1,42$), à 10% (en volume).
Tension: 3 volts.
Intensité: 0,15 à 0,35 ampère.
Durée de l'électrolyse: 20 minutes, dont 5 de refroidissement; on éteint après 3 minutes d'électrolyse, et rince après 10 minutes.

N°	Prise cm^3	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Différence %
99	2	396,8	397	+ 0,2	— 0,05
105	2		396	— 0,8	— 0,2
108	1	198,4	199	+ 0,6	+ 0,3

C. *Dosage du cuivre dans un laiton.*

La quantité de cuivre contenue dans un laiton a été dosée de la façon suivante: un gramme d'alliage connu, fourni par la maison Dr. Hoepfner Gebr., Hambourg, est dissous dans 6 cm^3 d'acide nitrique concentré ($d = 1,42$), et dilué à 100 cm^3 exactement. On fait de cette solution des prises de 1 cm^3, on

ajoute 1,5 cm³ d'eau bidistillée, puis on procède comme précédemment en solution sulfonitrique, à cela près que l'acide nitrique se trouve déjà dans la solution (série 13).

Série 13.

Mêmes conditions que la série 12.
Alliage à 71,6% de cuivre.
Prises de 10 mg (1 cm³).

N°	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Trouvé %	Différence %
54	716	718	+ 2	71,8	+ 0,2

D. *Résumé pour le dosage du cuivre.*

Nous résumons ci-dessous les résultats obtenus à l'aide de la deuxième solution de sulfate de cuivre:

Des 54 essais effectués, 34 l'ont été en solution sulfurique, 20 en solution sulfonitrique; 6 essais ont dû être annulés; les 48 essais restants se classent comme suit, quant aux résultats:

Différence en centièmes de mg	Nombre de résultats donnant une différence		Nombre total des essais
	par excès	par défaut	
0 -1	13	9	22
1,1-2	8	6	14
2,1-3	8	0	8
3,1-4	2	2	4
	31	17	48

Les essais faits en solution sulfurique ou en solution sulfonitrique sont également bons. Les résultats ont tendance à être plutôt trop forts que trop faibles, ce qui est dû peut-être à la migration du platine de l'anode [12, 15, 16]. La différence moyenne est de 0 à 1 centième de mg.

§ 3. Dosage du zinc.

A. *Solutions utilisées.*

Nous avons utilisé successivement six solutions, dont cinq de sulfate de zinc $SO_4Zn.7\,OH_2$, et une de chlorure Cl_2Zn; les titres ont été établis sur deux prises de 50 cm³ par précipitation comme phosphate double d'ammonium et de zinc, et dosage comme pyrophosphate de zinc.

Les titres des solutions sont de:

1. 1,003 mg par cm³ (essais nos 121 à 195).
2. 2,004 » » » (» » 196 à 240).
3. 1,950 » » » (solution de chlorure de zinc, essais nos 241 à 272).
4. 1,978 » » » (essais nos 273 à 340).
5. 0,998 » » » (» » 341 à 410).
6. 1,025 » » » (» » 411 à 440).

B. *Cuivrage préalable de la cathode.*

Sur la cathode, le cuivre doit dépasser de 2 ou 3 mm le niveau de la solution de zinc qu'on dosera ensuite. Au début de notre étude pour le cuivrage préalable, nous avons suivi la méthode de dosage du cuivre. Par la suite, nous avons utilisé une solution de sulfate de cuivre beaucoup plus concentrée et plus fortement acidulée; le cuivrage s'effectue ainsi en quelques secondes. Pour un grand nombre d'analyses, on prépare un demi-litre de cette solution, par exemple, en y ajoutant en une seule fois l'acide sulfurique et l'acide nitrique nécessaires.

Le zinc à doser peut aussi être déposé sur la cathode déjà recouverte de zinc avant la pesée initiale (il faut cependant cuivrer d'abord la cathode, pour éviter le contact entre le platine et la première couche de zinc). Dans une suite d'électrolyses, cette méthode permet de gagner du temps, la pesée finale d'une

analyse donnant la tare pour l'analyse suivante; on économise ainsi un lavage, un séchage, le temps de refroidissement et une pesée. Le dosage complet peut donc s'effectuer en 30 minutes, si l'électrolyse elle-même dure 15 minutes.

Ce procédé permet — plus logiquement que si le dépôt est dissous après chaque analyse — de faire une moyenne de quelques résultats successifs (séries 14, 15, 16).

De bons résultats ont aussi été obtenus en remplaçant le cuivrage préalable par l'argentage, comme l'indique la méthode Neumann-Spallart; nous avons argenté en utilisant la méthode de dosage de l'argent de Friedrich et Rapoport [23] (série 17). Mais, pour des raisons de commodité, nous préférons le cuivrage ou le zingage à l'argentage.

Série 14.

Avec la quatrième solution pour le zinc à 1,978 mg par cm³.

N°	Prise cm³	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Différence %	Dépôt sur
275	0,5	99	103	+ 4	+ 4	zinc
276	0,5		95	— 4	— 4	»
277	0,5		97	— 2	— 2	»
278	0,5		103	+ 4	+ 4	»
	Total		398			
	Moyenne . . .		99,5	+ 0,5	+ 0,5	

Série 15.

Même solution.

N°	Prise cm³	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Différence %	Dépôt sur
283	0,5	99	100	+ 1	+ 1	cuivre
284	0,5		99	0	0	zinc
285	0,5		99	0	0	»

Série 16.

Avec la sixième solution pour le zinc, à 1,025 mg par cm³.

N°	Prise cm³	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Différence %	Dépôt sur
426	2,5	256	255	— 1	— 0,4	zinc
432	3,0	308	309	+ 1	+ 0,3	cuivre
435	4,8	492	492	0	0	zinc
434	4,8	492	494	+ 2	+ 0,4	cuivre
431	9,9	1015	1017	+ 2	+ 0,2	zinc
438	9,9	1015	1018	+ 3	+ 0,3	cuivre

Série 17.

Avec la cinquième solution pour le zinc, à 0,998 mg par cm³.

N°	Prise cm³	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Différence %	Dépôt sur
359	0,5	50	50	0	0	argent
360	1	100	100	0	0	»
361	2,6	259,5	260	+ 0,5	+ 0,2	zinc

C. *Essais d'orientation.*

Nous avons appliqué d'abord la méthode Neumann-Spallart [3], mais en cuivrant comme nous venons de le dire, au lieu d'argenter la cathode avant le dosage du zinc. De plus, après 5 minutes d'électrolyse, on rince à l'eau bidistillée les parois du tube et le bas du réfrigérant, comme dans l'électrolyse du cuivre.

Au début, nous avons travaillé sur des prises de 2 cm³ de la première solution de zinc; on ajoute, goutte à goutte, une solution à 10% d'hydroxyde de sodium, sans excès; il en faut 10 à 12 gouttes pour que le précipité d'hydroxyde de zinc se redissolve.

En chauffant presque à ébullition avant de faire passer le courant, on observe un précipité blanc (oxyde ou hydroxyde), qui ne disparaît pas toujours complètement au cours de l'élec-

trolyse: une tache gris pâle reste attachée à la paroi du tube à électrolyse, le plus souvent au fond. Cette tache est soluble dans la solution d'hydroxyde de sodium, et elle donne la réaction du zinc avec l'hydroxy-8-quinoléine.

Avec 3-4 volts, à chaud, les résultats obtenus ont toujours été très faibles, même en prolongeant la durée de l'électrolyse (série 18). A froid, toujours avec 3-4 volts, et en électrolysant pendant 30 minutes, les résultats sont restés faibles (série 19).

Comme la tache ou le précipité blanc ne se présentait que rarement à froid, nous avons renoncé à chauffer [11]; plus tard, ayant de nouveau observé cette tache, nous avons refroidi dès le début de l'électrolyse, en plongeant l'éprouvette dans un becher d'eau avant de mettre le contact.

Puis nous avons essayé si un voltage supérieur conviendrait mieux. Effectivement, sous une tension de 5 à 6 volts, l'électrolyse donne de meilleurs résultats. Cependant, pour diminuer le fort bouillonnement qui se produit au début de l'électrolyse, nous réglons le voltage à 3 ou 4 volts au début, et pendant 1 ou 2 minutes; puis, dès que la cathode apparaît couverte de zinc, on porte la tension à 5 ou 6 volts.

Il a été jugé préférable de fermer le circuit avant d'introduire les électrodes dans le bain, afin d'éviter le séjour de la cathode dans une solution où le courant ne passe pas.

La méthode ainsi pratiquée a donné des résultats encourageants (série 20), mais qui ne présentaient pas la même régularité que ceux de l'analyse du cuivre (série 21).

D. *Etude des conditions de l'électrolyse.*

Nous avons fait varier, l'une après l'autre, les diverses conditions de l'analyse:

a) *La durée.*

Cette étude a montré qu'en 10 minutes le dépôt est en général incomplet. Par contre, il est terminé en 15 minutes (série 22). La durée nécessaire n'est pas proportionnelle à la quantité de métal (voir série 31, nº 584).

Séries 18 à 22.

Avec la première solution pour le zinc, à 1,003 mg par cm^3.
Prises de 2 cm^3 et adjonction de 10 à 12 gouttes d'hydroxyde de sodium à 10%.

Série	N°	Poids théor.	Poids trouvé	Différence	Diff. %	Tension volts	Intensité amp.	Durée min.
18	121	200	193	— 7	— 3,5	3 à 4	0,2	20
	122		198	— 2	— 1	3 à 4	0,2	30
19	125	200	195	— 5	— 2,5	3 à 4	0,2 à 0,9	30
	127		190	— 10	— 5	3 à 4	0,2 à 0,9	30
20	138	200	199	— 1	— 0,5	5 à 6	0,3 à 0,5	20
	140		200	0	0	id.	id.	id.
	142		204	+ 4	+ 2	»	»	»
	144		201	+ 1	+ 0,5	»	»	»
21	141	200	196	— 4	— 2	»	»	»
	145		190	— 10	— 5	»	»	»
	149		190	— 10	— 5	»	»	»
22	155	200	192	— 8	— 4	»	»	10
	162		196	— 4	— 2	»	»	10
			202	+ 2	+ 1	»	»	+ 10
	163		200	0	0	»	»	15
	166		198	— 2	— 1	»	»	15
			198	— 2	— 1	»	»	+ 10

b) *La quantité de zinc.*

Les prises inférieures à 1 mg ne donnent pas des résultats d'analyse pratiques, car la précision de la balance ne dépasse pas 0,01 mg. Pour une prise de 0,5 mg au moins, la cathode est encore entièrement recouverte de zinc; pour une quantité inférieure, le zinc ne recouvre pas uniformément le cuivre, ce qui n'influence d'ailleurs pas le résultat (série 23).

Série 23.

Même solution.
Tension de 5 à 6 volts.
Intensité de 0,3 à 0,5 ampère.

N°	Prise cm³	Poids théor.	Poids trouvé	Différence	Différence %	Sol. OHNa à 10 % gouttes
169	3	301	301	0	0	18
171	1	100	101,5	+ 1,5	+ 1,5	7
174	0,5	50	51	+ 1	+ 2	3
178	0,3	30	27	— 3	— 10	3

Ultérieurement, après avoir modifié la méthode comme nous le dirons plus bas, cette étude a été reprise en dosant des quantités beaucoup plus grandes ou beaucoup plus petites (série 24).

Série 24.

Avec diverses solutions.

N°	Prise cm³	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Différence %
431	9,9	1014,75	1017	+ 2,25	+ 0,22
404	10,0	998,0	1002	+ 4	+ 0,4
295	0,7	138,6	137,5	— 1,1	— 0,8
274	0,6	118,7	120	+ 1,3	+ 1,1
279	0,5	99,0	99	0	0
294	0,4	79,2	80	+ 0,8	+ 1
290	0,3	59,4	61,5	+ 2,1	+ 3,5
302	0,1	19,8	20	+ 0,2	+ 1
421	0,12	12,3	13	+ 0,7	+ 5,7
423	0,1	10,2	10	— 0,2	— 2
304	0,04	7,9	8,5	+ 0,6	+ 7,6

c) *La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium.*

La quantité additionnée a été contrôlée attentivement afin d'éviter un excès lors de l'analyse de petites quantités. A cet effet, nous avons préparé une solution à 5% (série 25).

Série 25.

Avec la première solution, à 1,003 mg par cm³.

N°	Prise cm³	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Différence %	Sol. OHNa à 5 % gouttes
181	0,5	50	50	0	0	12
182	0,3	30	29	— 1	— 3,3	5
183	0,3	30	30	0	0	5
186	0,2	20	20,5	+ 0,5	+ 2,5	5

Nous avons continué à étudier l'influence de la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium à l'aide de la deuxième solution dosée de sulfate de zinc, avec laquelle nous avons effectué dans ce but 25 dosages: on additionne d'abord aux prises de zinc, goutte à goutte, une solution d'hydroxyde de sodium à 10%; aux prises suivantes, une solution à 30%, afin de diminuer le volume total du liquide dans le tube (en vue de l'étude ultérieure de la séparation du cuivre et du zinc); dans ce cas, la réaction est terminée par une solution à 10%.

La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium additionnée ne joue pas de rôle dans le résultat.

d) *L'excès de la solution d'hydroxyde de sodium.*

Il a été constaté par la suite que la solution de sulfate de zinc à doser, contenant déjà l'hydroxyde de sodium, ne reste pas claire si elle est abandonnée un certain temps; un trouble blanc apparaît alors, en nuage ou en velum. Dans ce cas, l'adjonction de quelques gouttes de la solution d'hydroxyde de sodium rendra de nouveau le liquide clair; mais ce fait peut facilement passer inaperçu. Aussi ne suffit-il pas, avant l'électrolyse, de dissoudre le précipité d'hydroxyde de zinc formé, mais il est nécessaire d'ajouter encore un excès de la solution d'hydroxyde de sodium, comme on le fait pour la macro-analyse. Même avec un excès allant du simple au double, les résultats sont encore bons (série 26).

Cette constatation nous a fait utiliser sans crainte une solution d'hydroxyde de sodium à 50%, en vue de l'étude ultérieure de la séparation du cuivre et du zinc (série 27).

Elle explique probablement la présence de la tache blanche signalée plus haut; elle fait comprendre les résultats trop faibles parfois obtenus jusqu'ici.

Série 26.

Avec la cinquième solution, à 0,998 mg par cm³.

N°	Prise cm³	Poids théor.	Poids trouvé	Différence	Diff. %	Sol. OHNa 20 % gouttes	Amp.
397	5	499	502	+ 3	+ 0,6	17 (sans excès)	0,7
398	5	499	499	0	0	34 (17 d'excès)	1,0
399	5	499	499	0	0	32 (16 d'excès)	1,0

Série 27.

Même solution.

N°	Prise cm³	Poids théor.	Poids trouvé	Différence	Diff. %	Sol. OHNa 50 % gouttes	Amp.
401	1	99,8	103	+ 3,2	+ 3,2	3	0,6
404	10	998,0	1002	+ 4	+ 0,4	10	1,0
409	1	99,8	100	+ 0,2	+ 0,2	3	0,3
						+ 1 (apr. 2 min. d'électrol.)	0,45

D'autre part, la solution d'hydroxyde de sodium doit être très fraîche, même préparée pour chaque électrolyse, et il ne faut l'ajouter qu'au dernier moment.

La dissolution du précipité par l'hydroxyde de sodium est parfois difficile à observer; c'est en plaçant l'éprouvette sous la lampe, ou à côté, et devant un fond noir qu'elle se voit le mieux.

E. *Fin de l'électrolyse.*

Dans un des dosages du zinc, après la pesée finale, nous avons replongé la cathode, séchée et pesée, mais non nettoyée,

dans le tube contenant la solution qui venait d'être électrolysée; nous l'y avons laissée pendant 5 minutes sans faire passer le courant. Nous l'avons ensuite lavée, séchée, pesée comme d'ordinaire; cette opération a été répétée plusieurs fois et a donné les résultats successifs suivants: 203 – 194 – 187 – 187 (centièmes de mg). Le zinc peut donc se redissoudre.

Aussi avons-nous dès lors lavé les électrodes en changeant le liquide du bain par siphonage, pendant que le courant passe encore. Le siphon est un tube de verre de 3 mm de diamètre, coudé deux fois à angle droit, avec les deux branches inégales, donc en forme de J; la petite branche mesure environ 10 cm, la grande une quinzaine de centimètres.

A la fin de l'électrolyse, le siphon est rempli d'eau distillée, la petite branche est plongée dans l'éprouvette à électrolyse, de façon que son extrémité touche le fond; on rince jusqu'à ce que l'ampèremètre indique zéro; pendant cette opération, le liquide doit toujours recouvrir entièrement le treillis de la cathode.

F. *Divers.*

Avant d'apporter à la méthode les modifications mentionnées ci-dessus, nous avions fait une quantité d'autres essais dont nous ne citerons que quelques-uns.

Supposant que l'anion présent pourrait avoir une influence dans l'analyse, nous avons préparé une solution de chlorure de zinc, au lieu du sulfate généralement employé. Nous avons effectué 32 essais avec cette nouvelle solution, en faisant également varier les conditions d'électrolyse. Le fait d'avoir changé de solution n'a pas apporté de modifications aux résultats.

Nous avons aussi cherché si le cuivre pouvait jouer un rôle dans l'électrolyse du zinc, en se dissolvant ou en s'oxydant:

1° La cathode cuivrée a été abandonnée 10 minutes dans le bain préparé pour l'électrolyse du zinc, mais sans faire passer de courant. Le poids de l'électrode n'a pas varié.

2° Nous avons préparé dans l'éprouvette une solution composée d'eau bidistillée et de 5 gouttes de la solution d'hydroxyde de sodium à 10%, donc la même solution que pour l'électro-

lyse du zinc, mais sans le métal. Elle a été électrolysée comme pour le dosage du zinc. Le poids de la cathode n'a pas varié.

G. *Méthode définitive pour le dosage du zinc.*

Après tous les essais sur le dosage du zinc, et avec les modifications mentionnées ci-dessus, nous avons établi comme suit notre méthode définitive, qui est citée dans le traité de Pregl-Roth [24]:

Le cuivrage se fait à l'aide d'une solution préparée à l'avance et contenant, par litre, environ 20 g de sulfate de cuivre cristallisé, 50 cm^3 d'acide sulfurique concentré ($d = 1{,}84$), 10 cm^3 d'acide nitrique concentré ($d = 1{,}42$); on en met 5 à 6 cm^3 dans le tube à électrolyser, de façon que le liquide dépasse de 2 à 3 mm le haut du treillis de la cathode.

L'électrolyse dure une demi-minute au maximum, sous une tension de 3 volts; on sort les deux électrodes, on les lave abondamment à l'eau distillée, on rince la cathode avec de l'alcool contenu dans une fiole à jet, puis on la plonge dans une éprouvette contenant de l'éther changé fréquemment; on la sèche rapidement, à 30 cm au-dessus de la flamme d'un Bunsen recouverte d'une toile métallique, puis on rougit dans la flamme l'extrémité de la cathode qui plongeait dans le mercure. L'électrode est placée près de la balance, et pesée après 5 minutes de refroidissement.

Le dosage du zinc se fait à l'aide d'une solution de sulfate ou de chlorure de zinc, contenant 1 ou 2 mg de métal par centimètre cube.

A une prise de 0,1 à 3 cm^3, on ajoute, goutte à goutte, une solution d'hydroxyde de sodium à 10%, préparée avant chaque analyse, jusqu'à redissolution du précipité d'hydroxyde, puis un excès de 2 ou 3 gouttes; enfin, de l'eau bidistillée, de façon à recouvrir le treillis de la cathode. Le tube est alors placé dans un becher d'eau froide; on fait passer le courant avant d'introduire les électrodes dans le tube.

Après 2 minutes d'électrolyse à 3-4 volts, la tension est élevée à 6 volts environ; l'intensité est de 0,1 à 1,0 ampère en

général, selon la quantité de métal à doser et le voltage utilisé. Au bout de 10 minutes, on rince le réfrigérant et les parois du tube avec environ un demi-centimètre cube d'eau bidistillée, et on électrolyse encore pendant 10 minutes. Donc, la durée totale de l'électrolyse est de 20 minutes; elle peut même être ramenée à 15 minutes.

Pour arrêter l'électrolyse, un siphon est plongé dans le tube; puis on rince avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'ampèremètre marque zéro. On lave, on sèche et on pèse comme on l'a indiqué pour le cuivrage.

Pratiquée de cette façon, la méthode donne de bons résultats. Nous en donnons pour exemple une série de dix essais consécutifs, dans l'ordre même où ils ont été exécutés au laboratoire (série 28). Les conditions sont assez étendues: tension de 5 à 7 volts, intensité de 0,1 à 1 ampère, quantité de 0,08 à 10 mg de zinc, volume du liquide de 3 à 10 cm³, durée de 15 à 30 minutes, alcalinité où l'excès de la solution d'hydroxyde de sodium peut varier du simple au double (série 29).

Série 28.

Avec la sixième solution, à 1,025 mg par cm³.

N°	Prise cm³	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Différence %
428	0,5	51,25	50	— 1,25	— 2,44
429	3,0	307,5	307	— 0,5	— 0,17
430	6,0	615	605	— 10	— 1,62
431	9,9	1014,75	1017	+ 2,25	+ 0,22
432	3,0	307,5	309	+ 1,5	+ 0,49
433	6,0	615	618	+ 3	+ 0,49
434	4,8	492	494	+ 2	+ 0,41
435	4,8	492	492	0	0
436	4,86	498,15	498	— 0,15	— 0,03
437	4,9	502,25	501	— 1,25	— 0,25
Totaux:	41,76	4280,40	4286	+ 5,6	
(sauf le n° 430)		Différences moyennes:		+ 0,62	+ 0,13

Série 29.

Exemples de cas-limites.
Avec diverses solutions.

N°	Poids théor.	Poids trouvé	Différence	Diff. %	Volts	Amp.	Sol. OHNa à 50 % gouttes	Durée min.	Conditions à remarquer
423	10	10	0	0	6,5	0,5		20	Quantité Voltage
425	102,5	102	— 0,5	— 0,5	6	0,7		20	Voltage
706	200	198	— 2	— 1	3,5	0,05		30	Voltage Ampérage Durée
440	300	304	+ 4	+ 1,3	5,8	1,0	10	15	Ampérage Alcalinité Durée
438	1015	1018	+ 3	+ 0,3	5,8	1,0	10	25	Quantité
304	7,9	8,5	+ 0,6	+ 7,6	5,4	0,11		15	Quantité Ampérage

§ 4. Séparation du cuivre et du zinc.

A. *Modifications apportées aux méthodes précédentes.*

Il n'existe pas de méthode d'analyse microélectrolytique pour l'alliage du cuivre et du zinc. Nous avons dû l'établir, d'après les données citées dans la partie bibliographique, et en utilisant la méthode de dosage du zinc que nous venons d'indiquer.

La méthode Lassieur a été transposée en microélectrolyse. Pour cela, les méthodes pour le dosage du cuivre ou du zinc ont été modifiées:

Pour l'électrolyse du cuivre, le volume initial a été diminué le plus possible, afin d'éviter ultérieurement une réduction de la quantité de liquide par évaporation. Dans le dosage du cuivre seul, la prise à analyser était additionnée de quelques centimètres cubes d'une solution d'acide sulfurique à 5%; cette solution diluée est remplacée par de l'acide concentré ($d = 1{,}84$), dont on ajoute une quantité correspondante, soit une goutte pour un centimètre cube de prise (l'acide nitrique se trouve déjà dans la solution).

Le grain de sulfate de potassium et la goutte d'alcool ont été supprimés. Après électrolyse pendant 5 minutes, les parois du tube sont rincées avec une petite fiole à jet contenant de l'eau bidistillée, au lieu d'acide nitrique comme c'était le cas pour le cuivre seul.

L'électrolyse du cuivre terminée, nous lavons les électrodes dans le tube, le liquide ne dépassant pas le niveau du haut du treillis de la cathode quand celle-ci est en place pour l'électrolyse; ceci donne environ 3,5 cm^3 d'eau de lavage.

Ensuite, l'hydroxyde de sodium nécessaire est ajouté au liquide; pour éviter une trop grande augmentation de volume, nous préparons une solution d'hydroxyde de sodium à 50%.

Une fois la cathode pesée pour le cuivre, nous la cuivrons dans un autre tube à électrolyse, puis le zinc est électrolysé comme dans la méthode citée plus haut.

B. *Méthode de séparation.*

Nous obtenons donc la méthode de séparation suivante, présentée sous forme d'un tableau indiquant la suite des opérations avec, pour chacune d'elles, la durée nécessaire et la quantité de liquide ajoutée dans le tube à électrolyse [25].

		Durée min.	Volume cm³
1°	Laver, refroidir et peser la cathode	12	
	Pendant qu'elle refroidit:		
	Rincer le tube à électrolyse; il reste un peu d'eau au fond du tube		0,3
	Faire couler la solution à analyser		2
	Enlever la dernière goutte de la burette au moyen d'une petite fiole à jet		0,3
	Ajouter 2 gouttes d'acide sulfurique concentré		0,1
2°	Placer la cathode dans le tube		0,5
	Chauffer, mettre le contact, éteindre la flamme	1	
3°	Electrolyser pendant 5 minutes	5	
	Rincer les parois du tube		0,6
4°	Electrolyser encore pendant 15 minutes . .	15	
5°	Refroidir pendant 5 minutes	5	
6°	Laver les électrodes dans le tube		4
	Refroidir et peser la cathode	12	
	Pendant le refroidissement: préparer le cuivrage.		
7°	Cuivrer la cathode	1	
8°	La laver, la refroidir, la peser	12	
	Ajouter la solution d'hydroxyde de sodium .		0,3
9°	Electrolyser le zinc pendant 10 minutes . .	10	
10°	Rincer les parois du tube		0,6
11°	Electrolyser encore pendant 5 ou 10 minutes	10	
12°	Laver, refroidir, peser la cathode	12	
13°	Dissoudre le cuivre et le zinc dans de l'acide nitrique à 50% et rincer la cathode . . .	2	
	Total (maximum) pour la durée et le volume	97	8,7

C. *Essais effectués.*

La méthode indiquée ci-dessus a été mise au point au moyen d'une solution préparée avec un laiton dosé, fourni par la maison Dr. Hoepfner Gebr., Hambourg, à 71,60% de cuivre et 28,40% de zinc. Nous en avons pesé 0,3812 g qui ont été attaqués dans un Phillips au moyen de 2 cm³ d'acide nitrique (d = 1,42), à 50% (en volume), au bain-marie. Quand tout est dissous, on transvase, on rince et on dilue à 100 cm³ exactement (série 30).

Série 30.

Avec la solution de l'alliage

	Cuivre	Zinc
Résultat théorique . .	71,60%	28,40%
Tension utilisée . . .	3 volts	5 à 6 volts
Intensité	0,1 à 0,5 amp.	0,5 à 1 amp.
Electrolyte	2-3 gouttes SO_4H_2 conc.	2-6 gouttes sol. OHNa 50%

N°	Métal	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Résultat trouvé %	Différence %
			1. *Prises de 2 cm³*			
459	Cu	545,9	550	+ 4,1	72,14	+ 0,54
460	Zn	216,5	216	— 0,5	28,33	— 0,07
461	Cu	545,9	544,5	— 1,4	71,42	— 0,18
462	Zn	216,5	214,5	— 2	28,13	— 0,27
465	Cu	545,9	547	+ 1,1	71,75	+ 0,15
466	Zn	216,5	218	+ 1,5	28,59	+ 0,19
			2. *Prises de 1,5 cm³*			
477	Cu	409,4	408	— 1,4	71,35	— 0,25
478	Zn	162,4	163	+ 0,6	28,51	+ 0,11
481	Cu	409,4	407	— 2,4	71,18	— 0,42
482	Zn	162,4	164	+ 1,6	28,68	+ 0,28
483	Cu	409,4	411	+ 1,6	71,88	+ 0,28
484	Zn	162,4	164	+ 1,6	28,68	+ 0,28
			3. *Prises de 1 cm³*			
487	Cu	272,9	270	— 2,9	70,83	— 0,77
488	Zn	108,3	103	— 5,3	27,02	— 1,38
493	Cu	272,9	270	— 2,9	70,83	— 0,77
494	Zn	108,3	111,5	+ 3,2	29,25	+ 0,85
495	Cu	272,9	272	— 0,9	71,35	— 0,25
496	Zn	108,3	109	+ 0,7	28,59	+ 0,19

Nous avons ensuite examiné si la méthode convenait pour la séparation des deux métaux en toutes proportions. Nous

avons utilisé pour cela un alliage de la maison Dr. Hoepfner Gebr., Hambourg, contenant 60% de cuivre, 39,9% de zinc, 0,1% de plomb; nous en avons pesé exactement 0,25 g qui ont été traités comme précédemment.

Après quelques dosages de contrôle, nous avons fait des essais en ajoutant successivement, à la solution de l'alliage, des quantités croissantes d'une solution dosée de sulfate de cuivre, puis d'une solution dosée de sulfate de zinc (série 31).

Série 31.

Titre de la solution de l'alliage: 1,50 mg de cuivre, et 1,00 mg de zinc (et plomb) par cm^3.
Titre de la solution de sulfate de cuivre: 0,93 mg par cm^3.
Titre de la solution de sulfate de zinc: 1,00 mg par cm^3.

N°	Prise sol. cm^3	Métal	Pourcent théorique	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Diff. % relatif	Volts	Amp.	Durée min.
510	all. 1,0	Cu	60	150	151	+ 1	+ 0,7	3	0,3	25
511	(seul)	Zn	40	100	100	0	0	6	0,5	10
562	Cu 1,0	Cu	82,14	138	138	0	0	3	0,1	25
563	all. 0,3	Zn	17,86	30	32	+ 2	+ 6,7	6,5	0,4	20
564	Cu 1,0	Cu	90,24	111	113	+ 2	+ 1,8	3	0,1	25
565	all. 0,12	Zn	9,76	12	13	+ 1	+ 8,3	6,5	0,3	20
566	Cu 1,5	Cu	93,92	155	156	+ 1	+ 0,6	3	0,1	35
567	all. 0,1	Zn	6,08	10	10	0	0	6,5	0,5	10
568	Cu 1,0	Cu	50	93	93	0	0	3	0,2	25
569	Zn 0,93	Zn	50	93	94	+ 1	+ 1,1	6	0,6	20
524	all. 0,5	Cu	33,33	75	75	0	0	3	0,2	25
525	Zn 1,0	Zn	66,66	150	155	+ 5	+ 3,3	6,5	0,5	20
559	all. 0,1	Cu	12	15	15	0	0	3	0,1	20
560	Zn 1,0	Zn	88	110	111	+ 1	+ 0,9	6,5	0,6	20
512	all. 0,1	Cu	5,66	15	16	+ 1	+ 6,7	3	0,2	25
513	Zn 2,4	Zn	94,34	250	251	+ 1	+ 0,4	6	0,6	35
583	all. 3,0	Cu	60	450	452	+ 2	+ 0,4	3,1	1,0	15
584	(seul)	Zn	40	300	305	+ 5	+ 1,7	5,8	0,3	15

Comme le montre le tableau, les résultats sont bons dans tous les cas. Le plomb ne gêne pas l'électrolyse, mais il se dépose avec le zinc, dont la couleur apparaît alors plus terne, moins bleutée. Le dernier essai de la série (nº 583-584) a été effectué en 70 minutes, toutes les opérations étant faites dans le minimum de temps et les électrolyses n'ayant duré que 15 minutes chacune, pour des quantités relativement fortes de métaux à doser; mais il est alors indispensable d'avoir une intensité de courant suffisante.

Remarque pratique: si on pouvait disposer de deux appareils Pregl, on obtiendrait un gain de temps appréciable dans les électrolyses en série; pendant la première électrolyse, on pourrait préparer le deuxième dosage, puis peser le poids final de la première pendant l'électrolyse du deuxième, etc.

§ 5. Analyse des laitons industriels.

Les alliages utilisés pratiquement contiennent de l'étain, souvent du plomb, quelquefois du fer; du nickel peut aussi s'y trouver, plus rarement de l'aluminium ou du manganèse. Lors de l'attaque de l'alliage par l'acide nitrique, l'étain et l'antimoine restent insolubles.

A. *Influence du fer.*

[14, 26, 27, 28, 29.]

Nous avons utilisé une solution de nitrate de fer $(NO_3)_3Fe + 9\ OH_2$.

En ajoutant, goutte à goutte, une solution à 10% d'hydroxyde de sodium à une solution contenant de 0,5 à 1% de fer, le liquide se colore en brun et la solution devient trouble. Si la solution ferrique contient de 2 à 4% de fer, le précipité d'hydroxyde ferrique est visible; il est insoluble dans un excès de la solution de soude caustique.

Le fer, électrolysé seul, dans les conditions de dosage du cuivre et du zinc, ne se dépose pas (série 32).

Cependant l'hydroxyde ferrique empêche d'observer convenablement la précipitation et la redissolution de l'hydroxyde de zinc. Il peut fausser le résultat s'il adhère à la cathode. Aussi est-il préférable d'ajouter, avant l'électrolyse, deux ou

trois gouttes d'acide orthophosphorique, qui empêche la précipitation du fer par l'hydroxyde de sodium, en formant le complexe $[(PO_4)_2 Fe]'''$ (série 33).

B. *Influence du manganèse.*

Nous avons utilisé une solution de chlorure $Cl_2 Mn + 4 OH_2$.

Ce métal ne se dépose ni avec le cuivre ni avec le zinc, mais il précipite en flocons bruns. L'adjonction de quelques gouttes d'acide orthophosphorique empêche ces précipitations.

C. *Influence de l'aluminium.*

Nous avons préparé une solution de sulfate $(SO_4)_3 Al_2 + 18 OH_2$. L'aluminium ne se dépose ni avec le cuivre ni avec le zinc (série 34). Le précipité d'hydroxyde se dissout dans un fort excès d'hydroxyde de sodium.

D. *Influence du nickel.*

Ce métal a été étudié avec une solution de sulfate $SO_4 Ni + 7 OH_2$. Le nickel ne se dépose ni avec le cuivre ni avec le zinc (série 35).

Séries 32 à 35.

Avec les solutions de divers métaux.

Série	N°	Solution de	Prise cm³	Poids théor.	Poids tr.	Diff.	Conditions de dosage du
32	726	fer	1	Fe 100	0		cuivre
	729	fer	1	Fe 100	3		zinc
33	606	l'alliage	2	Cu 300	301	+ 1	cuivre
				Zn 200	202	+ 2	zinc
	607	fer + 3 gouttes $PO_4 H_3$	0,2	Fe 20			
34	738	aluminium	1	Al 100	0		cuivre
	739	aluminium	1	Al 100	0		zinc
35	727	nickel	1	Ni 100	0		cuivre
	728	nickel	1	Ni 100	1		zinc
	661	l'alliage	2	Cu 300	301	+ 1	cuivre
				Zn 200	201	+ 1	zinc
		nickel	0,2	Ni 40			
	672	zinc	2	Zn 200	201	+ 1	zinc
		nickel	0,2	Ni 40			

E. *Influence du plomb.*

a) *Présence du plomb dans l'électrolyse du cuivre* [30].

Les premiers essais ont été effectués avec un alliage fourni par la maison Dr. Hoepfner Gebr., Hambourg, contenant 58,15% de cuivre, 39,15% de zinc, 2,11% de plomb, et 0,55% de fer, étain et nickel, que nous avons attaqué comme précédemment. La solution contient 3,1056 mg de métal par centimètre cube.

Le plomb précipite en partie par l'adjonction de l'acide sulfurique, mais l'acide nitrique empêche sa précipitation complète. Après 6 à 8 minutes d'électrolyse du cuivre, le plomb se dépose sur le cuivre, ce qui fait augmenter le voltage. Nous avons donc contrôlé attentivement l'indication du voltmètre au cours de plusieurs essais, dont voici un exemple: dans une prise de 0,2 cm^3 de la solution de l'alliage, le cuivre est électrolysé pendant 13 minutes à chaud, puis 5 minutes à froid, en maintenant la tension à 3 volts: on ne constate aucun dépôt de plomb. A ce moment, on élève la tension à 4 volts: le plomb se dépose immédiatement.

En augmentant progressivement le voltage pendant l'électrolyse du cuivre, le plomb se dépose à partir de 3 volts; de 2 à 3 volts, avec 0,2 à 0,5 ampère, il n'y a pas de dépôt de plomb.

En conclusion, il est possible de doser le cuivre en présence de plomb, à condition de ne pas dépasser cette tension pendant toute la durée de l'électrolyse; ceci oblige à surveiller l'indication du voltmètre, particulièrement après 5 minutes d'électrolyse, et à l'abaisser si cela devient nécessaire. Si le plomb se dépose, il suffit d'arrêter le courant, ce qui provoque la dissolution du plomb déposé, puis de recommencer l'électrolyse.

De cette façon, le dosage du cuivre en présence du plomb donne de bons résultats.

b) *Présence du plomb dans l'électrolyse du zinc.*

Le sulfate de plomb se dissout lors de l'adjonction de l'hydroxyde de sodium. Le chromate de plomb y serait également soluble.

Le plomb se dépose à la cathode avec le zinc. Nous avons essayé, sans succès, de séparer ces deux métaux par différence de potentiel croissante:

1. Electrolyse d'une quantité fixe de plomb, avec tensions décroissantes:

Nous avons utilisé une solution de nitrate de plomb $(NO_3)_2Pb$, contenant 2,00 mg de métal par centimètre cube, et dosée comme sulfate; nous l'avons électrolysée dans les conditions de dosage du zinc, mais avec une durée d'électrolyse de 30 minutes (série 36).

Série 36.

Solution de nitrate de plomb $(NO_3)_2Pb$, à 2,00 mg de métal par cm^3. Prises de 1 cm^3. La durée de l'électrolyse est de 30 min.

N°	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Volts	Ampères
707	200	198	— 2	5,8	0,29
712		204	+ 4	4,5	0,19
708		200	0	4	0,15
711		185	— 15	3,5	0,03
709		140	— 60	3	0,01
713		110	— 90	2,5	(très faible)
710		0	— 200	2	(le courant ne passe plus du tout)

2. Il a été aussi procédé exactement de même façon avec une solution dosée de sulfate de zinc (série 37).

Série 37.

Solution de sulfate de zinc à 1,00 mg de métal par cm^3, dont on fait des prises de 2 cm^3. L'électrolyse dure 30 min.

N°	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Volts	Ampères
703	200	199	— 1	4	0,07
706		198	— 2	3,5	0,05
704		128	— 72	3	0,035
705		0	— 200	2,5	—

La comparaison des dépôts des deux métaux peut s'exprimer par les courbes de la figure 2.

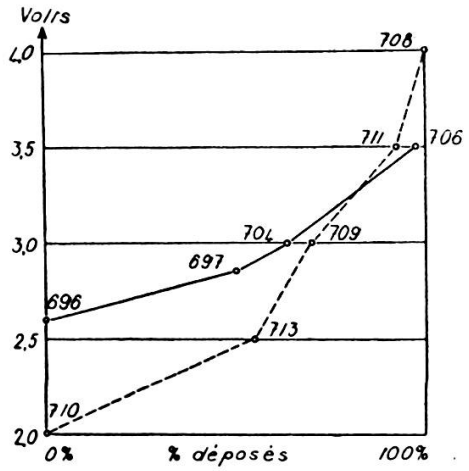

Fig. 2.

Courbes de dépôt du zinc et du plomb.
——— Courbe pour le zinc.
- - - - - - Courbe pour le plomb.

3. Nous avons également cherché à quelle tension le zinc commense à se déposer (série 38). Il le fait à 2,85 volts.

Série 38.

Solution de sulfate de zinc à 1,00 mg par cm³. Prises de 5 cm³.

N°	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Volts	Ampères	Durée min.
696	500	0	— 500	2,6	~ 0	180
697	500	250	— 250	2,85	0,03	30

4. Les essais effectués pour essayer de déposer le plomb en restant au-dessous de cette tension montrent qu'il est possible de le faire (série 39), mais pratiquement cette électrolyse est d'une durée un peu longue; d'autre part, la tension nécessaire est trop proche de celle où le dépôt du zinc commence, cette tension pouvant quelque peu varier en cours d'électrolyse.

Série 39.

Solution de nitrate de plomb à 2,00 mg par cm³. Prise de 1 cm³.

N°	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Volts	Ampères	Durée min.
722	200	203	+ 3	2,7	0,015	60

5. Il a encore été effectué d'autres essais pour le plomb, en variant les quantités de prise, les durées d'électrolyse et les tensions. Les résultats seront mentionnés plus loin, à propos de la méthode de dosage du plomb. Ils n'apportent aucun élément nouveau dans la question de la séparation du plomb et du zinc.

La conclusion de cette étude est donc qu'il faut éliminer le plomb avant le dosage du zinc.

c) *Elimination du plomb* [31].

Ainsi que nous l'avons indiqué dans la partie bibliographique, nous ne pouvions qu'essayer d'adapter à notre méthode le procédé de Springer, qui élimine le plomb par l'ammoniaque.

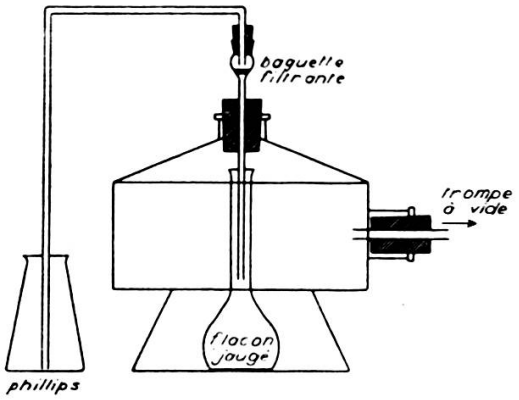

Fig. 3.

Filtration.

Nous avons procédé comme suit: une prise de 0,2 g d'alliage est attaquée par un demi-centimètre cube d'acide nitrique (d = 1,42) additionné à un demi-centimètre cube d'eau; puis on ajoute de l'ammoniaque (d = 0,910) à 50% (en volume), jusqu'à ce que l'hydroxyde de cuivre soit redissous; le liquide devient alors bleu foncé et limpide.

Le fer, l'aluminium et le plomb sont filtrés; on ajoute de l'acide sulfurique concentré (d = 1,84) au filtrat, jusqu'à ce qu'il devienne neutre, puis un excès de 0,5 cm³; on complète

à 50 cm³ exactement avec de l'eau bidistillée, dans un ballon jaugé.

Après plusieurs essais effectués avec divers appareillages, la filtration a été réalisée pratiquement à l'aide d'une baguette filtrante 13fG3 (fabriquée par Schott, à Iéna), fixée à un dessicateur à vide à double ouverture, une latérale, l'autre au centre du couvercle (fig. 3).

Avec un alliage ne contenant que du plomb (à côté du cuivre et du zinc), la méthode est assez rapide et commode. Elle dure une demi-heure environ. Les quelques essais d'orientation ont donné des résultats encourageants (série 40).

Série 40.

Diverses solutions de l'alliage à 60% de cuivre, 39,9% de zinc et 0,1% de plomb; après dissolution, le volume est amené à 50 cm³ dans un flacon jaugé. On complète la quantité de plomb à 0,20 mg pour chaque prise, au moyen de la solution dosée de nitrate de plomb.

N°	Alliage pesé, en g	Prise cm³	Poids théorique	Poids trouvé	Différence	Résultats %	Diff. %
753	0,1	1,9	Cu 228	229	+ 1	60,26	+ 0,26
754			Zn 151,6	156	+ 4,4	41,05	+ 1,15
			Pb 20				
758	0,1978	1	Cu 237,4	239	+ 1,6	60,41	+ 0,41
759			Zn 157,8	160	+ 2,2	40,44	+ 0,54
			Pb 20				

En revanche, l'hydroxyde d'aluminium passe facilement à travers le filtre; il faut alors que l'eau de lavage soit chaude et qu'elle contienne de l'ammoniaque (mais pas d'ions nitriques, à cause du dosage ultérieur du zinc).

F. *Remarques.*

Cette étude mériterait d'être poussée plus loin que nous n'avons pu le faire:

Il faudrait déterminer la quantité la plus favorable d'alliage à peser pour être amenée à la dilution de 50 cm³.

Ensuite, en adaptant la méthode Springer, on pourrait essayer de dissoudre le plomb sur le filtre, puis de le doser, soit par électrolyse, soit par une autre méthode. La même question du dosage se pose pour les autres éléments qui peuvent rester sur le filtre, pour l'aluminium qui risque de passer en partie, et pour le nickel. En cas de présence de l'aluminium, il faudrait déterminer exactement la composition la plus favorable à donner aux eaux de lavage.

La mise au point de cette méthode aurait nécessité une étude complète et systématique qui dépassait le cadre de notre travail.

Mais les résultats déjà obtenus laissent prévoir qu'elle serait intéressante et fructueuse. On réussirait ainsi à établir une méthode complète d'analyse microchimique de tous les éléments qui peuvent être contenus dans le laiton.

§ 6. Appendice.

Méthode de dosage du plomb [32, 33].

Comme nous l'avons déjà indiqué, le plomb se dépose complètement si on utilise exactement la même méthode que pour le zinc. Ce dosage est limité aux conditions suivantes:

Les essais déjà effectués ont montré que le voltage doit dépasser 4 volts (série 36). Cependant, même au-dessous de cette tension, le dépôt est complet si la durée de l'électrolyse est prolongée (et si la prise initiale de métal est suffisante). La couleur brune qu'on peut observer au début de l'électrolyse, soit dans le bain, soit sur l'anode, disparaît si on laisse passer le courant suffisamment longtemps (série 41).

En revanche, en analysant de petites quantités de plomb, nous ne sommes pas parvenus à des résultats satisfaisants; le dépôt cireux collé à l'anode ne disparaît pas complètement (série 42). En augmentant la quantité à analyser, de bons résultats ont été obtenus, avec des prises de métal allant jusqu'à 20 mg (série 43). Cependant, lorsque la quantité déposée dépasse 10 mg environ, le dépôt forme de petites aiguilles et remplit

les mailles du treillis de la cathode. Il est donc plus prudent de ne pas analyser plus de 10 mg de plomb.

En électrolysant un mélange de plomb et de zinc, les deux métaux se déposent ensemble, quantitativement (série 44).

Séries 41 à 44.

Solution de nitrate de plomb, à 2,00 mg de métal par cm³.

Série	N°	Prise cm³	Poids théorique	Poids tr.	Différence	Diff. %	Volts	Ampères	Durée min.
41	722	1	200	203	+ 3	+ 1,5	2,7	0,015	60
42	702	0,1	20	14	— 6		2,6		30
	716	0,1	20	7	— 13		6		20
	699	0,2	40	13	— 27		2,45		20
				21	— 19		3		+ 10
				23	— 17		5		+ 10
43	720	0,5	100	101	+ 1	+ 1	5,5	0,17	30
	721	0,75	150	149	— 1	— 0,67	5,5	0,21	30
	715	4	800	792	— 8	— 1	5,5	0,33	30
	717	10	2000	2000	0	0	4,8	0,3	30
44	724	1,0	Pb 200						
		2	Zn 200						
			400	405	+ 5	(+ 1,2)	5	0,35	30

En résumé, il faut une quantité à analyser de 1 à 10 mg de plomb; dès le début de l'électrolyse le voltage ne doit pas être inférieur à 4 volts; l'électrolyse doit durer 30 minutes au moins.

Dans certains essais, nous avons préalablement cuivré la cathode; dans d'autres, nous ne l'avons pas fait, ce qui n'offre pas d'inconvénient. Divers essais ont montré qu'il n'est pas indispensable de refroidir le tube à électrolyse en le plongeant dans l'eau.

Comme le montrent les dosages cités, les résultats sont bons.

Rappelons à ce sujet que les méthodes microélectrolytiques de dosage du plomb à l'anode ne sont pas entièrement satisfaisantes [34, 35, 36, 37].

IV. RÉSUMÉ ET CONCLUSION GÉNÉRALE

1. Nous avons fait une étude critique de la méthode de Pregl pour l'analyse du cuivre, et nous avons été satisfait de cette méthode.

2. La méthode de Benedetti-Pichler concernant le dosage du cuivre a été vérifiée, puis adaptée en vue de la séparation du cuivre et du zinc.

3. Nous avons contrôlé et précisé la méthode Neumann-Spallart pour le dosage du zinc.

4. La méthode pour la séparation et le dosage des éléments de l'alliage cuivre-zinc a été établie en s'inspirant des travaux de Lassieur.

5. Nous avons étudié l'influence, sur cette analyse, des autres métaux que le laiton peut contenir.

6. La présence du plomb nous a obligé à étudier la séparation préalable de ce métal, qui a été faite par l'ammoniaque, en s'inspirant de la méthode Springer. D'après les résultats obtenus et selon les indications données dans la macrométhode originale, il est très probable qu'on pourrait établir une méthode microchimique pour l'analyse complète du laiton, en dosant tous les éléments qu'il peut contenir.

7. Une méthode de dosage du plomb à la cathode a été établie. Cette méthode ouvre également la voie à des études ultérieures, par exemple à la séparation et au dosage des éléments d'un mélange cuivre-plomb: il suffit d'éviter le dépôt du plomb lors de l'électrolyse du cuivre, ainsi que nous l'avons vu, puis de procéder comme pour la séparation du cuivre et du zinc; on peut aussi envisager la séparation et les dosages des éléments d'un alliage composé de cuivre, de zinc et de plomb, en éliminant et dosant au préalable le zinc par une autre méthode microchimique.

Les méthodes établies présentent les avantages des dosages microchimiques, et ceux des électrolyses: prises de faibles quantités, économie de temps et de réactifs, manipulations réduites. Elles exigent une certaine minutie dans le travail, et particulièrement dans les pesées. Les résultats obtenus sont aussi bons que le permettent les limites d'exactitude de la balance [12, 16], à condition d'opérer selon les méthodes indiquées et d'observer les précautions mentionnées.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. F. Pregl-H. Roth, *Quantitative organische Mikroanalyse*, 5e éd., Springer, Vienne, 1947, p. 179.
2. G. Fontès et L. Thivolle, *Bull. Soc. chim. France*, [4] *33*, 840 (1923).
3. K. Neumann-Spallart, *Mikrochemie*, *2*, 157 (1924); L. Emich, *Mikrochemisches Praktikum*, 2e éd., J. F. Bergmann, Munich, 1926, p. 168.
4. L. Emich, *Mikrochemisches Praktikum*, 2e éd., J. F. Bergmann, Munich, 1926, p. 158.
5. R. Lucas et F. Grassner, *Emich-Festschrift*, 1930, p. 199.
6. C. Egg et A. Jung, *Pregl-Festschrift*, 1929, p. 46.
7. E. Philippi et F. Hernler, *Emich-Festschrift*, 1930, p. 241.
8. A. Okáč, *Z. anal. Chem.*, *88*, 108 (1932).
9. —— *Mikrochemie*, *12*, 205 (1933).
10. H. Brantner et F. Hecht, *Mikrochemie*, *14*, 27 (1934).
11. B. L. Clarke et H. W. Hermance, *J. Amer. Soc.*, *54*, 877 (1932).
12. F. Hernler et R. Pfeningberger, *Mikrochemie*, *21*, 116 (1937).
13. Cl. Duval, *Rev. Sci.*, *76*, 344 (1938).
14. A. A. Benedetti-Pichler, *Z. anal. Chem.*, *62*, 321 (1923).
15. F. L. Hahn, *Z. f. anorg. Chem.*, *99*, 201 (1917).
16. W. M. Macnervin et R. H. Bournique, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, *12*, 431 (1940).
17. A. Friedrich, *Die Praxis der quantativen organischer Mikroanalyse*, Franz Deuticke, Leipzig et Vienne, 1933, p. 126.
18. A. Lassieur, *C. R.*, *173*, 772 (1921, II).
19. J. W. Springer, *Z. anal. Chem.*, *65*, 315 (1924).
20. Cl. Duval, *Mikrochemie*, *36*, 425 (1951).
21. E. H. Riesenfeld et H. F. Müller, *Z. f. Elektrochemie*, *21*, 137 (1915).
22. H. Lecoq, *Bull. Soc. roy. Sci. Liège*, *11*, 418 (1942).
23. A. Friedrich et S. Rapoport, *Mikrochemie*, *18*, 227 (1935).
24. F. Pregl-H. Roth, *Quantitative organische Mikroanalyse*, 5e éd., Springer, Vienne, 1947, p. 186.

25. P. WENGER, Ch. CIMERMAN et G. TSCHANUN, *Mikrochimica acta*, *1*, 51 (1937); *Chem. Abstracts*, 1937, 5714 [2]; *Chem. Zbl.*, 1938, I, 3664; *Z. anal. Chem.*, *120*, 342 (1940); F. HECHT et J. DONAU, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, J. Springer, Vienne, 1940, p. 278.
26. W.-M. MACNERVIN et R.-A. BOURNIQUE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, *15*, 759 (1943).
27. M. GELOSO et P. DESCHAMPS, *Bull. Soc. Chim. France* [5], *6*, 1100 (1939).
28. M. GELOSO, *Bull. Soc. Chim. France*, [5], *6*, 1238 (1939).
29. R. WEINER, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.*, *41*, 153 (1935).
30. P. WENGER et G. TSCHANUN, *Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles*, Schaffhouse, 1943, p. 95, *1*, 2.
31. —— *Idem*, p. 96, *1*, 3.
32. —— *Idem*, p. 95, *1*, 1.
33. K. BAMBACH et J. CHOLAK, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, *13*, 504 (1941).
34. H. BRANTNER et F. HECHT, *Mikrochemie*, *14*, 30 (1934).
35. L. HERTELENDI, *Z. anal. chem.*, *122*, 30 (1941).
36. G. NORWITZ, *Z. anal. chem.*, *132*, 165 (1951).
37. —— *Z. anal. chem.*, *134*, 145 (1952).