

Sur le micro-dosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique. II, technique de Pregl, technique d'Emich, influence des sels étrangers

WENGER, Paul Eugène Etienne, CIMERMAN, Chevel, CORBAZ-RUEGGER, Alice

Abstract

Nous avons établi: 1° une micro-méthode gravimétrique précise pour le dosage de petites quantités de cobalt, de l'ordre du mgr. ou d'une fraction de mgr., au moyen de 3 techniques différentes: a) Technique de Schwarz-Bergkampf (avec filtre-becher); b) Technique de Pregl (avec tube filtrant); c) Technique d'Emich (avec baguette filtrante). 2° L'influence de différents électrolytes sur le dosage.

Reference

WENGER, Paul Eugène Etienne, CIMERMAN, Chevel, CORBAZ-RUEGGER, Alice. Sur le micro-dosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique. II, technique de Pregl, technique d'Emich, influence des sels étrangers. *Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica acta*, 1939, vol. 27, no. 1-2, p. 85-95

DOI : 10.1007/BF01402989

Available at:

<http://archive-ouverte.unige.ch/unige:106296>

Disclaimer: layout of this document may differ from the published version.



UNIVERSITÉ
DE GENÈVE

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-
ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-
OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-
GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT
E. SPÄTH-WIEN · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENÈVE
L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTFÜHRUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

Sonderabdruck aus Band XXVII, Heft 1 und 2

P. Wenger, Ch. Cimerman et A. Corbaz:

Sur le micro-dosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique II



WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1939

Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université de Genève.
Directeur: Prof. Dr. P. Wenger.

Sur le micro-dosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique II.

Technique de Pregl. Technique d'Emich. Influence des sels étrangers.

Par

P. Wenger, Ch. Cimerman et A. Corbaz.

(Eingelangt am 4. April 1939.)

Dans notre premier article,¹ nous avons indiqué le mode opératoire pour le micro-dosage du cobalt au moyen de la technique du filtre-becher de E. Schwarz-Bergkampff. Voici maintenant le mode opératoire établi au moyen des deux autres techniques, celle de Pregl avec le tube filtrant et celle d'Emich avec la baguette filtrante.

En fin d'étude nous relatons les résultats de l'influence de différents sels sur le dosage du cobalt.²

Technique de Pregl.

Mode opératoire: On introduit dans une éprouvette en verre d'Iéna (dimensions: hauteur 10 à 15 cm.; diamètre 37 mm.) 5 cmc. de solution neutre ou très faiblement acide (à l'exclusion cependant de l'acide acétique ou de l'acide nitrique) contenant 2 à 6 mgr. de cation Co^{++} . On chauffe l'éprouvette jusqu'à ébullition de la solution, le fond de l'éprouvette étant placé à environ 0,5 cm. au-dessus d'une toile métallique, afin d'éviter une surchauffe. A ce moment, on enlève l'éprouvette et on la place sur un support; on ajoute goutte à goutte le réactif à 2%³ en quantité variable, suivant la quantité de cobalt, soit: un excès de 115 à 200% pour 2 mgr. de Co^{++} , c'est-à-dire 0,5 à 0,69 cmc. de réactif pour chaque mgr. de Co^{++} ; un excès de 200% pour 6 mgr. de Co^{++} , c'est-à-dire

¹ Premier article: Mikrochim. Acta 2, 314 (1937).

² Communication de ces résultats a été faite à la séance du 16 décembre 1937 de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève.

³ Pour la préparation du réactif, voir premier article, loc. cit.

0,69 cmc. de réactif pour chaque mgr. de Co^{++} .¹ On agite, on place l'éprouvette au-dessus de la toile et on chauffe jusqu'à commencement d'ébullition en remuant de temps en temps. La liqueur est laissée 15 minutes au repos et refroidie pendant les dernières 5 minutes dans un bain d'eau froide. On filtre, par siphon, sur un tube filtrant de Schott (Iéna) G 3 ou G 4 en aspirant doucement avec la trompe. Le précipité est lavé une ou deux fois avec 1 cmc. d'antranilate de sodium à 0,2% (réactif dilué 10 fois) puis deux fois avec 1 cmc. d'alcool. On introduit alors dans l'éprouvette une petite plume de bécasse collée à l'extrémité d'un tube capillaire² dans le but de débarrasser les parois de tout précipité, en continuant le lavage avec 7 cmc. d'alcool, cmc. par cmc.; le précipité est ainsi décollé et passe sur le filtre. La plume rincée avec 1 cmc. d'alcool est enlevée; on vérifie la limpidité du liquide de lavage en examinant par transparence devant une lampe le siphon qu'on enlève ensuite. On lave encore deux fois les bords du tube filtrant, avec 1 cmc. d'alcool. On emploie en tout 12 cmc. d'alcool. Le tube filtrant est essuyé ultérieurement puis relié à une trompe en adaptant à son embouchure un petit filtre à air contenant de l'ouate; on place le tube filtrant dans un bloc pour dessiccation.³ On sèche à 125° (température à l'intérieur du tube) en aspirant doucement avec la trompe, pendant 10 minutes, la partie avec le précipité, puis, pendant 5 minutes, la tige du tube. On enlève le filtre à air et on laisse refroidir le tube un instant en dehors du bloc. On essuie le tube filtrant avec une flanelle humide et deux peaux de chamois; on laisse reposer pendant 15 minutes sur un support à côté de la balance, 5 minutes sur les crochets de la balance et l'on pèse à la 20^{ème} minute.

Le poids du précipité obtenu multiplié par le facteur 0,17803 donne la quantité de cobalt.

La tare des tubes filtrants se fait de la même façon que la pesée dans l'analyse.

Le nettoyage a lieu aussitôt après l'emploi des tubes filtrants. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud, on lave plusieurs fois à l'eau chaude puis à l'alcool; on sèche comme pour l'analyse.

Durée d'une analyse: environ 3 heures.

Voici, à titre de renseignement, quelques résultats obtenus:

¹ Le volume initial peut aussi être de 10 cmc. pour les mêmes quantités de cobalt; dans ce cas, l'excès de réactif doit être en tout cas de 300%, c'est-à-dire 0,92 à 1 cmc. de réactif pour chaque mgr. de Co^{++} .

² *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 130. Berlin 1930.

La plume peut être fixée au tube capillaire au moyen de ciment pour dentiste («Petralit», combined silico-phosphate stone cement).

³ *F. Pregl*, loc. cit., p. 66.

Tableau I. Technique de *Pregl*.

Essai No.	Quantité de cobalt théorique en mgr. ¹	Excès de réactif à 2% en pour-cents	Quantité de cobalt trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Volume initial en cmc.
1	2,022	116	2,024	+0,002	5
2	2,022	116	2,017	-0,005	5
3	2,022	147	2,027	+0,005	5
4	2,022	200	2,025	+0,003	5
5	6,066	200	6,057	-0,009	5
6	6,066	200	6,046	-0,020	5
7	2,022	147	2,008	-0,014	10
8	2,022	168	2,014	-0,008	10
9	2,022	200	2,016	-0,006	10
10	2,022	300	2,017	-0,005	10
11	6,066	115	6,030	-0,036	10
12	6,066	200	6,041	-0,025	10
13	6,066	300	6,047	-0,019	10
14	6,066	345	6,048	-0,018	10

Technique d'*Emich*.

Mode opératoire: On introduit dans un micro-becher en verre d'Iéna (dimensions: hauteur 55 mm.; diamètre 18 mm.) 2 cmc. de solution neutre ou légèrement acide (à l'exclusion de l'acide acétique et de l'acide nitrique) contenant 1 à 4 mgr. de cation Co^{++} . On chauffe jusqu'à ébullition sur un bloc de cuivre maintenu à 170°;² la solution de réactif est alors ajoutée, goutte à goutte, en excès (c'est-à-dire 0,5 cmc. de réactif à 2% pour chaque mgr. de Co^{++} , ce qui correspond à 115% d'excès environ); on agite et on chauffe jusqu'à ébullition, on laisse reposer pendant 15 minutes en refroidissant le becher dans de l'eau froide pendant les dernières 5 minutes. On filtre au moyen d'une baguette filtrante en porcelaine (ou en verre d'Iéna G 3), en aspirant doucement avec la trompe; le précipité est lavé deux fois avec 1 cmc. d'une solution d'anthranilate de sodium à 0,2% (réactif dilué 10 fois) et deux fois avec 1 cmc. d'alcool. On sèche le becher avec la baguette dans une étuve de *Benedetti-Pichler*³ pendant 30 minutes à 125°, température intérieure, en aspirant doucement avec la trompe. Après refroidissement de 15 minutes dans le tube, en dehors de l'étuve, on essuie le becher avec une flanelle humide et deux peaux de chamois, on laisse reposer pendant 15 minutes sur un bloc de nickel à côté de la balance, 5 minutes sur un bloc dans la balance, 5 minutes sur le plateau de la balance; on pèse à la 25^{ème} minute.

¹ Les dosages ont été faits avec une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ puriss. de Merck dont le titre est établi par électrolyse.

² *F. Pregl*, loc. cit., p. 74.

³ *A. Benedetti-Pichler*, *Mikrochemie, Pregl-Festschrift*, 6 (1929); *F. Emich*, *Mikrochemisches Praktikum*, 2. Aufl., S. 66. München 1931.

Le poids du précipité multiplié par le facteur 0,17803, donne la quantité du cobalt.

Durée d'une analyse: environ 3 heures.

Remarques: 1^o Le filtrage et le lavage sont plus rapides avec la baguette en verre qu'avec la baguette en porcelaine; mais vu la grandeur de la cupule et le diamètre intérieur de la tige, il est plus long et plus difficile d'enlever la totalité de l'alcool de lavage. Si l'on n'a pas soin d'éliminer tout l'alcool avant le séchage, il bout dans l'étuve et risque de dissoudre un peu de précipité; si l'on aspire trop fort, l'alcool peut entraîner un peu de précipité au travers du filtre.

Pour essorer complètement le précipité, on opère de la façon suivante: après le lavage, on plonge le becher dans un récipient contenant de l'eau à 50—60°; en aspirant doucement avec la trompe, l'alcool est peu à peu enlevé.

2^o Nous avons fait quelques dosages en utilisant pour la précipitation un creuset de porcelaine entièrement verni, au lieu d'un micro-becher en verre; il a l'avantage d'être plus grand, l'évaporation se fait facilement dans le creuset si la solution contenant le cobalt doit être évaporée à sec avant la précipitation (ce qui évite le transvasage). L'opacité du creuset empêche cependant d'observer d'une façon précise le commencement de l'ébullition. Le dosage s'effectue de la façon habituelle. Le creuset est trop grand pour être séché dans l'étuve de *Benedetti-Pichler*; on le sèche pendant 15 minutes dans une étuve ordinaire. On le refroidit pendant 15 minutes, on l'essuie, on pèse après 25 minutes. Il est préférable d'équilibrer le creuset avec sa baguette par un autre creuset de même volume avec baguette, utilisés comme tare.

Voici, à titre de renseignement, quelques résultats obtenus:

Tableau II. Technique d'*Emich*.

Essai No.	Quantité de cobalt théorique en mgr.	Excès de réactif à 2% en pour-cents	Quantité de cobalt trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Remarques concernant la filtration
1	1,011	115	1,011	—	avec baguette de porcelaine
2	2,022	115	2,019	— 0,003	» » » »
3	4,044	115	4,048	+ 0,004	» » » »
4	4,044	115	4,043	— 0,001	» » » »
5	4,044	115	4,034	— 0,010	» » » »
6	2,022	115	1,994	— 0,028	avec baguette d'Iéna G 3 sans éliminer l'alcool
7	2,022	115	2,021	— 0,001	avec baguette d'Iéna G 3 en éliminant l'alcool
8	4,044	115	4,050	+ 0,006	avec baguette d'Iéna G 3 en éliminant l'alcool
9	2,022	115	2,025	+ 0,003	avec creuset de porcelaine et baguette de porcelaine
10	4,044	115	4,043	— 0,001	avec creuset de porcelaine et baguette de porcelaine

La plus rapide et la plus facile des trois techniques est celle de *Schwarz-Bergkampff*; celle d'*Emich* est pratique, mais plus longue, tandis que celle de *Pregl* est la plus longue et la plus difficile.

Nous recommandons surtout la première technique lorsqu'il s'agit de doser des quantités de cobalt comprises entre 0,1 et 4 mgr.; la seconde, lorsqu'il s'agit de doser 1 à 4 mgr. et la troisième lorsqu'on dépasse 4 mgr., son avantage étant de pouvoir utiliser des volumes plus grands. Malgré les résultats moins précis en valeur absolue, obtenus avec la technique de *Pregl*, l'erreur relative est toujours dans les mêmes limites ($\pm 0,3\%$ au maximum), à cause des quantités plus fortes de cobalt mises en jeu.

Détermination du cobalt en solution faiblement acide (valable pour les trois techniques).

Dans la pratique, on se trouve fréquemment en présence d'une solution acide de sel de cobalt.

Afin d'établir le mode opératoire, nous avons effectué une série de dosages avec une solution très faiblement acide, puis avec une solution acide neutralisée avant la précipitation.

Dans une première série d'essais, pour laquelle nous avons pris chaque fois 2 cmc. de notre solution titrée de cobalt, nous avons ajouté soit une goutte d'acide chlorhydrique 1:200 (0,5% du conc.) soit une goutte d'acide sulfurique 1:200, sans neutraliser, continuant le dosage de la manière habituelle; les résultats, très bons (tableau III, essais 1 à 2) ont montré que l'on peut opérer en milieu faiblement acide.

Tableau III.

Essai No.	Gouttes* d'acide 1:200	Gouttes** de solution de Na_2CO_3 à 1%	Gouttes*** d'HCl 1:200	Quantité de cobalt théorique en mgr.	Quantité de cobalt trouvé en mgr.	Différence en mgr.
1	1 g. HCl	—	—	4,044	4,040	—0,004
2	1 g. H_2SO_4	—	—	4,044	4,045	+0,001
3	—	1	3	4,044	4,042	—0,002
4	3 g. HCl	3	3	4,044	4,047	+0,003
5	3 g. HCl	2	2	4,044	4,047	+0,003

* Gouttes d'acide ajoutées à la solution neutre de sel de cobalt.

** Gouttes de solution de carbonate de sodium ajoutées après acidification par * jusqu'à obtention d'un trouble.

*** Gouttes d'acide ajoutées pour dissoudre le trouble formé en **.

Remarque: Ceci est confirmé par le travail de *H. Gôto*¹ d'après lequel on obtient une précipitation complète du cobalt à partir du pH 4,41.

¹ *H. Gôto*, J. Chem. Soc. Japan **55**, 1156 (1934); Chem. Abstr. **29**, 1029 (1935).

Dans une seconde série de dosages, nous avons ajouté 3 gouttes d'acide chlorhydrique 1 : 200, puis 1 à 3 gouttes d'une solution de carbonate de sodium à 1% jusqu'à formation d'un trouble, enfin 1 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique 1 : 200 jusqu'à redissolution du trouble, procédant ensuite au dosage comme d'habitude. Les résultats ont été satisfaisants (tableau III, essais 3 à 5).

Il résulte de ces essais qu'il faut opérer d'après les indications suivantes:

Si la solution est faiblement acide, on ajoute, goutte à goutte, une solution de carbonate de sodium à 1% jusqu'à formation d'un trouble que l'on redissout avec 1 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique 1 : 200; on procède ensuite au dosage de la façon habituelle.

Si la solution est fortement acide, il est préférable d'évaporer à sec, de reprendre par l'eau bidistillée, d'ajouter éventuellement 1 goutte d'acide chlorhydrique 1 : 200 et de procéder ensuite par la méthode habituelle.

Influence de différents sels sur le dosage.

Dans la plupart des cas, lorsqu'il s'agit de déterminer l'ion cobalt en solution, il coexiste dans la liqueur des ions étrangers qui peuvent avoir une influence sur le dosage de l'élément considéré. Dans notre cas, les sels étrangers qui peuvent se trouver en présence du cobalt sont le plus souvent les chlorures, les nitrates, les sulfates et les acétates alcalins.

En outre, lorsqu'on neutralise la solution acide d'ion cobalt par une base, on forme encore un sel alcalin.

Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de ces divers électrolytes sur le dosage du cobalt.

Pour cette étude, nous avons choisi la technique du filtre-becher de *Schwarz-Bergkampff*.

L'influence des sels suivants a été étudiée: acétate de sodium, chlorure de sodium, chlorure d'ammonium, chlorure de potassium, sulfate de sodium, sulfate de potassium, nitrate de sodium, nitrate de potassium, nitrate d'ammonium.

Voici les résultats des dosages opérés en présence de ces différents sels:

Tableau IV.

Essai No.	Quantité de cobalt théorique en mgr.	Quantité de cobalt trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Sel étranger en mgr.
1	4,044	4,041	—0,003	0,8 CH ₃ COONa · 3 H ₂ O
2	4,044	4,038	—0,006	0,8 CH ₃ COONa · 3 H ₂ O
3	4,044	4,036	—0,008	5,8 CH ₃ COONa · 3 H ₂ O
4	4,044	4,026	—0,018	5,8 CH ₃ COONa · 3 H ₂ O

(Suite)

Essai No.	Quantité de cobalt théorique en mgr.	Quantité de cobalt trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Sel étranger en mgr.
5	4,044	4,017	—0,027	20,8 CH ₃ COONa · 3 H ₂ O
6	4,044	4,005	—0,039	20,8 CH ₃ COONa · 3 H ₂ O
7	4,044	3,985	—0,059	40,8 CH ₃ COONa · 3 H ₂ O
8	4,044	3,965	—0,079	40,8 CH ₃ COONa · 3 H ₂ O
9	4,044	4,052	+ 0,008	1,5 NaCl
10	4,044	4,040	—0,004	40 »
11	4,044	4,038	—0,006	92 »
12	2,022	2,026	+ 0,004	616 »
13	4,044	4,042	—0,002	40 NH ₄ Cl
14	4,026	4,029	+ 0,003	270 »
15	4,044	4,043	—0,001	20 KCl
16	4,044	4,049	+ 0,005	40 »
17	4,026	4,040	+ 0,014	200 »
18	4,026	4,045	+ 0,019	340 »
19	4,026	4,025	—0,001	40 Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
20	4,026	4,036	+ 0,010	80 Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
21	4,026	4,032	+ 0,006	120 Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
22	4,026	4,043	+ 0,017	160 Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O
23	4,026	4,029	+ 0,003	40 K ₂ SO ₄
24	4,026	4,034	+ 0,008	80 »
25	4,026	4,040	+ 0,014	200 »
26	4,026	4,007	—0,019	40 NaNO ₃
27	4,026	4,006	—0,020	40 KNO ₃
28	4,026	4,005	—0,021	80 »
29	4,026	4,005	—0,021	120 »
30	4,026	4,011	—0,015	40 NH ₄ NO ₃

Discussion des résultats:

 1^o Influence de l'acétate de sodium.

Le dosage de cobalt n'est pas gêné par la présence de 0,8 mgr. d'acétate de sodium (Essais 1 à 2), mais les résultats sont trop faibles lorsque la quantité d'acétate augmente.

Ainsi, pour ~ 6 mgr. d'acétate, l'erreur est de —0,20% à —0,45% (Essais 3 à 4);

pour ~ 21 mgr. d'acétate, l'erreur est de —0,67% à —0,97% (Essais 5 à 6);

pour ~ 41 mgr. d'acétate, l'erreur est de —1,46% à —1,95% (Essais 7 à 8); (la prise de cobalt étant de 4,044 mgr.).

Ce fait est confirmé par le travail de *R. J. Shennan, J. H. F. Smith* et *A. M. Ward*,¹ qui étudient l'influence de la présence de tartrate de

¹ *R. J. Shennan, J. H. F. Smith et A. M. Ward, Analyst 61, 395 (1936).*

sodium, d'acétate de sodium et d'acétate d'ammonium sur le macro-dosage du cobalt par l'acide anthranilique.

Sachant, d'autre part, que le cation sodium n'agit pas sur la précipitation, il faut en déduire que c'est l'anion CH_3COO^- qui gêne.

Par conséquent, le micro-dosage du cobalt ne peut pas être effectué en milieu acétique.

2° *Influence du chlorure de sodium.*

Les dosages de 2 et 4 mgr. de cobalt en présence des quantités de chlorure de sodium variant entre 1,5 et 616 mgr., ont donné des résultats satisfaisants. La présence de chlorure de sodium, même en quantité importante, ne gêne pas la précipitation (Essais 9 à 12).

3° *Influence du chlorure d'ammonium.*

Des quantités de chlorure d'ammonium comprises entre 40 et 270 mgr. n'ont pas d'influence sur le dosage de 4 mgr. de cobalt; les résultats obtenus sont satisfaisants (Essais 13 à 14).

4° *Influence du chlorure de potassium.*

Le chlorure de potassium en quantité 10 fois plus grande que celle de cobalt (par exemple 40 mgr. de KCl pour 4 mgr. de Co^{++}) n'a pas d'influence sur les résultats (Essais 15 à 16), mais en présence de fortes quantités de chlorure de potassium (200 et 340 mgr. de KCl pour 4 mgr. de Co^{++}) les résultats sont trop forts (Essais 17 à 18).

5° *Influence du sulfate de sodium.*

Le sulfate de sodium n'exerce pas d'influence appréciable sur le dosage (Essais 19 à 21).

Les résultats sont cependant un peu trop forts lorsqu'on dépasse dans la solution une quantité de sulfate de sodium 40 fois plus grande que celle du cobalt (Essai 22).

6° *Influence du sulfate de potassium.*

Le sulfate de potassium ne gêne pas le dosage. Comme la solubilité est faible, nous attirons l'attention sur le fait qu'il faut augmenter le volume de la solution initiale (doubler le volume pour 200 mgr. de K_2SO_4) (Essais 23 à 25).

7° *Influence des nitrates de sodium, de potassium, d'ammonium.*

En présence de nitrates, les résultats sont faibles (Essais 26 à 30).

Les résultats indiqués sont calculés en tenant compte de la surcharge due à une partie insoluble de chaque sel; cette surcharge est calculée d'après le catalogue de Merck de 1938.

<i>Partie insoluble:</i> pour	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	au plus	0,005%
	» NH_4Cl	» »	0,005%
	» NaCl	» »	0,005%
	» KCl	» »	0,010%
	» Na_2SO_4	» »	0,005%
	» K_2SO_4	» »	0,005%
	» NaNO_3	» »	0,005%
	» NH_4NO_3	» »	0,005%
	» KNO_3	» »	0,005%

Il résulte de ces essais que le dosage du cobalt ne doit pas être opéré en solution acétique ou nitrique; remarquons cependant que la méthode permet le dosage du nitrate de cobalt à condition qu'il n'y ait pas d'excès d'ion NO_3^- par rapport aux ions Co^{++} .

Essai préliminaire.

Nous avons indiqué qu'un certain excès de réactif, variable suivant les quantités de cobalt, est nécessaire à la bonne marche de l'analyse. Lorsqu'on se trouve en présence d'une solution contenant une quantité inconnue de cobalt, il est utile de pouvoir déterminer approximativement, au moyen de quelques essais rapides, l'excès de réactif à employer dans chaque cas.

En nous basant sur les indications données par le travail de *Ch. Cimerman* et *P. Wenger*¹ pour le dosage du zinc au moyen de l'o-oxyquinoléine, nous avons tenté de mettre au point la technique d'un essai préliminaire rapide permettant de déterminer la quantité de réactif nécessaire et d'en déduire la teneur approximative de la solution en cobalt.

Contrairement à notre attente, le précipité d'anthranilate de cobalt ne se déposant pas complètement par centrifugation, on ne voit pas nettement la formation d'un trouble chaque fois que l'on rajoute du réactif.

Après de nombreux essais, nous avons adopté le mode opératoire suivant:

2 cmc. de solution neutre de cobalt sont introduits dans un tube à essais de pyrex (dimensions: hauteur 90 mm.; diamètre 15 mm.); l'éprouvette est plongée dans un bain-marie bouillant; on ajoute 0,2 cmc. de réactif à 2%, on chauffe pendant 2 minutes au bain-marie, en agitant, puis on centrifuge: au début le précipité se dépose assez bien; on réchauffe l'éprouvette, sans agiter la solution si possible. On fait couler 0,2 cmc. de réactif; s'il se forme un trouble, on chauffe pendant 2 minutes au bain-marie, on centrifuge, etc. et on répète les mêmes opérations jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de réactif ne provoque plus une augmentation du trouble. On refroidit alors pendant 10 minutes, dans l'eau courante,

¹ *Ch. Cimerman* et *P. Wenger*, *Mikrochemie* 24, 148 (1938).

puis on filtre sur un filtre sec. On vérifie que le filtrat ne précipite plus par addition de 0,1 cmc. de réactif.

On obtient la quantité de réactif correspondant au cobalt en retranchant 0,1 cmc. du volume total de réactif introduit; de cette quantité corrigée on déduit la teneur approximative de la solution en cobalt; pour l'analyse, on emploiera la quantité de réactif ainsi calculée, plus l'excès nécessaire, celui-ci dépendant de la teneur en cobalt.

Nous donnons ci-dessous un exemple numérique d'essai préliminaire.

1^o Nous avons dû ajouter 0,9 cmc. de réactif à 2%; la quantité calculée de réactif correspondant au cobalt contenu dans les 2 cmc. de solution est de 0,9—0,1 (correction) = 0,8 cmc. De cette quantité nous déduisons que nous sommes en présence d'environ 3 mgr. de Co^{++} .

2^o La précipitation doit s'opérer avec un excès de réactif de 115%.

3^o La quantité totale de réactif à employer pour l'analyse est de 0,8 + 0,92 cmc. (115% de 0,8 cmc.) = 1,72 cmc.

Par le dosage précis de la solution on trouve que les 2 cmc. de la solution contiennent 3,21 mgr. de Co^{++} ; la quantité exacte de réactif que l'on aurait dû ajouter pour la précipitation est de 1,6 cmc. au lieu de 1,72 cmc. ce qui correspond à un excès de 130% au lieu de 115%; on se trouve donc dans les limites établies par la méthode.

L'essai préliminaire donne des résultats satisfaisants pour des quantités de cobalt comprises entre 2 et 4 mgr. Pour 1 mgr. de Co^{++} , les résultats sont plus aléatoires, mais comme les limites de l'excès de réactif à employer sont beaucoup plus grandes (de 115% à 335%), l'indication donnée par l'essai préliminaire peut être encore suivie pour l'analyse définitive.

Au-dessous de 1 mgr. l'essai préliminaire ne donne que des résultats très incertains; en effet, plus la quantité de cobalt diminue, plus l'erreur augmente. Il est alors préférable de procéder à quelques dosages précis par tâtonnements.

Résumé

(final de notre étude).

Nous avons établi:

1^o une micro-méthode gravimétrique précise pour le dosage de petites quantités de cobalt, de l'ordre du mgr. ou d'une fraction de mgr., au moyen de 3 techniques différentes:

- a) Technique de *Schwarz-Bergkampff* (avec filtre-becher);
- b) Technique de *Pregl* (avec tube filtrant);
- c) Technique d'*Emich* (avec baguette filtrante).

2^o L'influence de différents électrolytes sur le dosage.

Zusammenfassung

(aller unserer Arbeiten auf diesem Gebiet).

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind:

1. eine genaue mikrogravimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen (Milligramme oder Bruchteile eines Milligramms) Kobalt mit Hilfe der folgenden drei Arbeitsverfahren:

- a) Verfahren nach *Schwarz-Bergkampff* (Filterbechermethode);
- b) Verfahren nach *Pregl* (Filterröhrchenmethode);
- c) Verfahren nach *Emich* (Filterstäbchenmethode).

2. Die Feststellung des Einflusses verschiedener Elektrolyte auf die Bestimmung.

Summary

(of all our work in this field).

The results of our investigations are:

1. An exact micro-gravimetric method for the determination of small quantities of cobalt (milligrams, or fractions of a milligram), using the three following procedures:

- a) *Schwarz-Bergkampff's* procedure (filter-beaker method).
- b) *Pregl's* procedure (filter-tube method).
- c) *Emich's* procedure (filter-stick method).

2. The ascertaining of the effect of various electrolytes upon the determination.