

**Zeitschrift:** Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles  
**Herausgeber:** Société Vaudoise des Sciences Naturelles  
**Band:** 61 (1940-1941)  
**Heft:** 256

**Artikel:** Titrages électrométriques avec l'électrode à gouttes  
**Autor:** Alschwang, Nina  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-272993>

### **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:** 16.01.2026

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

## Titrages électrométriques avec l'électrode à gouttes

PAR

Nina ALSCHWANG

(Séance du 6 novembre 1940.)

### INTRODUCTION

On sait que la polarographie est basée sur la variation brusque d'intensité de courant qui se produit au moment où, entre les bornes d'un électrolyseur, la tension atteint le potentiel de décharge de l'ion en solution.

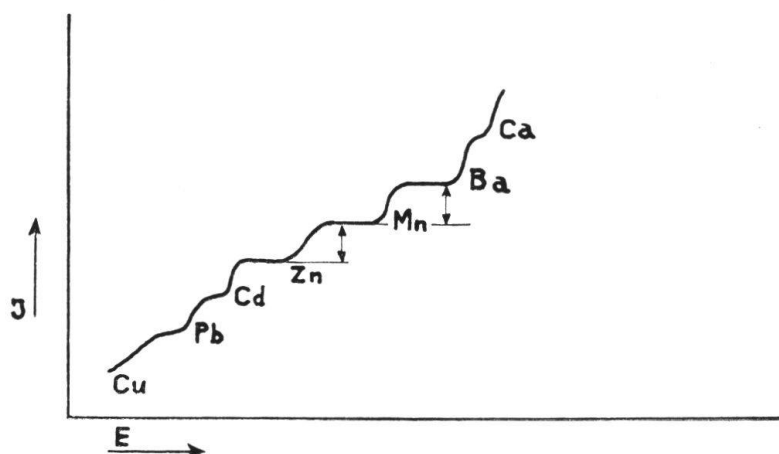


FIG. 1.

L'appareil de Heyrovsky permet d'augmenter automatiquement et graduellement la différence de potentiel entre les électrodes, et d'enregistrer sur un papier photographique la courbe « courant-tension » <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Durant le semestre d'hiver 1937-38, nous avons eu le privilège de travailler dans le laboratoire du professeur Heyrovsky, à Prague, d'y étudier les méthodes polarographiques, et de commencer une recherche sur le dosage de quelques métaux en milieu de cyanure. Cette étude, qui devait constituer une partie de notre dissertation, n'a pu être terminée.

Nous saisissons l'occasion de remercier ici M. le professeur Heyrovsky. Les connaissances acquises sous sa direction nous ont permis d'aborder directement au laboratoire de Lausanne le travail que nous a proposé M. le professeur Dutet, à qui nous exprimons aussi nos remerciements pour son bienveillant intérêt.

La décharge de l'ion détermine sur la courbe un « palier » polarographique, et permet de définir : 1° la nature de l'ion d'après son potentiel de décharge, et 2° sa concentration d'après la hauteur du palier (fig. 1).

Une particularité de la méthode polarographique est l'emploi de l'électrode à gouttes de mercure. Cette électrode est formée d'un capillaire très fin (0,03 mm de diamètre), relié par un tube de caoutchouc à un réservoir à mercure. Une goutte de mercure tombe du capillaire toutes les 2-3 secondes.

L'électrode à gouttes est généralement employée comme cathode. L'anode est formée par une couche de mercure, couvrant le fond de l'électrolyseur et reliée au circuit par un contact.

L'avantage de ces électrodes est que la cathode présente une surface toujours fraîche, non influencée par la durée de l'électrolyse et par les ions qui s'y déchargent. En outre, l'hydrogène s'y dégage avec une forte surtension, ce qui permet de travailler avec la plupart des substances, même en solution acide, sans être gêné par le dégagement d'hydrogène.

L'anode, grâce à sa grande surface, reste impolarisée.

Les principales réductions pouvant se produire à la cathode sont, d'après Heyrovsky<sup>1</sup>, celles de

1. Tous les cations élémentaires.
2. Certains anions, comme  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ , etc.
3. Certaines molécules inorganiques, comme  $\text{O}_2$ .
4. Certaines molécules organiques, en particulier les dérivés nitrés, aldéhydes, cétones, acides non saturés, etc.

La polarographie permet le dosage quantitatif d'un très grand nombre d'ions et de molécules. Ses principales applications pratiques sont, entre autres:

1. Contrôles de pureté et d'authenticité.  
(Réactifs, métaux, produits alimentaires et pharmaceutiques.)
2. Analyses biologiques et médicales.  
(Pb dans le sang, diagnostic du cancer, etc.)
3. Recherches physico-chimiques et chimiques.  
(Vitesse d'inversion du saccharose, solubilité des précipités, étude de l'eau lourde, étude des complexes.)
4. Applications industrielles : stabilité des explosifs, contrôle des eaux, examen des produits de distillation du pétrole, etc.

<sup>1</sup> V. les publications de HEYROVSKY dans *Chimie et Industrie*, 29 (1933) 204 et 40 (1938) 1043.

Nous nous sommes proposé d'utiliser la mesure de l'intensité de courant de décharge d'une électrode à gouttes comme indicateur volumétrique. Nous avons l'espoir de trouver, parmi les nombreux réactifs qui précipitent les sels métalliques, une substance donnant avec les différents métaux des précipités dont les solubilités suivraient l'ordre de la série électro-chimique. On sait qu'une telle régularité existe pour la plupart des sulfures. On aurait pu alors titrer des mélanges de deux ou plusieurs métaux, en utilisant leurs différences de solubilité en même temps que les différences de leurs potentiels de décharge.

Ainsi, le cuivre contenu dans un mélange de sels de cuivre et de nickel, aurait été précipité quantitativement avant le nickel et la fin de précipitation aurait été indiquée par un palier horizontal.

La tension nécessaire pour la titration du cuivre seul correspond à un potentiel inférieur à celui de la décharge du nickel. Après la fin de la titration du cuivre, le potentiel aurait été élevé à celui qui est nécessaire pour avoir le palier du nickel. On aurait eu alors des courbes de l'allure suivante (fig. 2) :

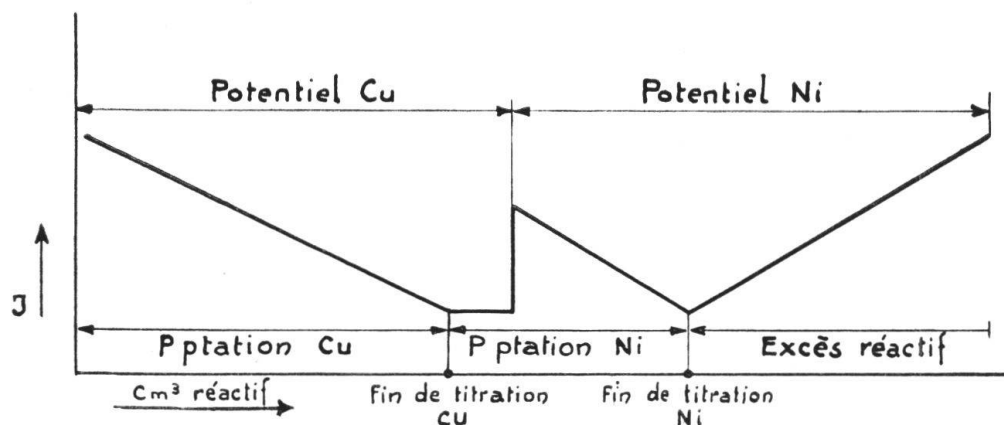


FIG. 2.

Nous tenons à dire d'emblée que le résultat escompté n'a pas été atteint. Nous avons bien trouvé un certain nombre de réactifs (dont le meilleur est l'acide rubéanique) qui précipitent les métaux lourds et permettent des titrages précis par volumétrie physico-chimique, avec l'électrode à gouttes comme indicateur de fin de réaction. Aucun des réactifs étudiés n'a donné des différences de solubilité suffisantes entre des métaux de potentiels voisins pour permettre un dosage simultané de ces éléments dans un seul titrage. La méthode que nous avons élaborée garde cependant un certain intérêt, puis-

que, comme nous aurons l'occasion de le montrer, elle permet un dosage précis de quantités très petites d'un certain nombre de sels métalliques.

Alors que nos recherches étaient déjà commencées depuis plusieurs mois, Spalenka<sup>1</sup> a publié un article sur des dosages volumétriques, identiques, en principe, à ceux qui font l'objet de ce travail. Cet auteur n'a cependant pas utilisé, comme nous, les réactifs sensibles, formant des complexes métalliques internes, qui permettent le dosage de très petites quantités d'ions métalliques.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### 1. Appareils.

Le schéma du montage est représenté dans la fig. 3 et ne nécessite pas de longues explications.

L'électrode à gouttes de mercure est préparée avec un mercure parfaitement pur et sec (Hg ordinaire, traité par  $\text{HNO}_3$ , séché et distillé dans le vide). Les essais faits avec du mercure insuffisamment pur donnent des résultats désastreux. Pour que le changement de milieu dû à l'adjonction de réactif ne vienne pas modifier le potentiel anodique, nous avons employé le « fond séparé ». L'anode se trouve dans un petit becher, H, rempli de  $\text{KNO}_3$  1 n. Un tube recourbé, K, rempli d'agar-agar dissous dans  $\text{KNO}_3$  1 n relie l'anode à l'électrolyseur. La solution à analyser se trouve dans le récipient L, en présence d'un excès de substance conductrice non précipitable (chlorure ou hydrate alcalin).

Le courant est fourni par une batterie de 4 accumulateurs au Ni, donnant au total 5 V.

L'intensité est mesurée avec un galvanomètre Leybold, dont les caractéristiques sont :

Période d'oscillation :	5 secondes
Sensibilité :	1 mm = $10^{-8}$ Amp. à 1 m.
Résistance :	24 ohms
Amortissement :	300 ohms

Des boîtes de résistance, S, disposées en shunt, permettent de varier la sensibilité du galvanomètre. Nous avons travaillé généralement avec une sensibilité de 1/10 pour les solutions n/100 à n/200. Pour les grandes dilutions (n/10<sup>4</sup> et plus), nous avons dû aller jusqu'à 1/2 et même 2/3 de la sensibilité totale. Il est désagréable d'employer les grandes sensibilités,

<sup>1</sup> *Collection des travaux chimiques tchèques*, 11 (1939), 146.

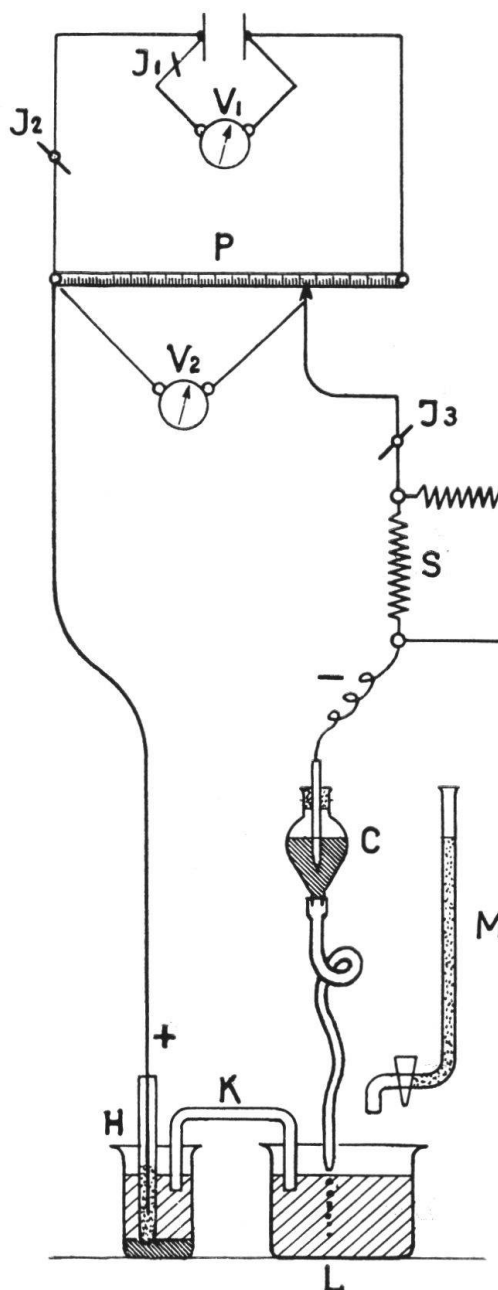


FIG. 3.

- $J_1, J_2, J_3$ , interrupteurs.  
 $V_1$  voltmètre (contrôle accumulateurs)  
 $V_2$  voltmètre (contrôle tension d'électrolyse)  
 $P$  pont de Wheatstone  
 $S$  shunt  
 $G$  galvanomètre  
 $C$  cathode à gouttes Hg  
 $H$  anode à fond Hg  
 $K$  contact agar-agar  
 $L$  électrolyseur  
 $M$  microburette

parce que des phénomènes secondaires (p. ex. l'oscillation due à la chute des gouttes de mercure) deviennent alors trop marqués et diminuent la précision des mesures.

## 2. Mode opératoire.

La solution à étudier est électrolysée avec le même dispositif que pour l'analyse polarographique ; mais, au lieu d'avoir une variation continue de la tension d'électrolyse, on maintient durant toute l'analyse le potentiel constant. L'intensité du courant est alors proportionnelle à la concentration du métal donné. La précipitation progressive du métal est

observée par une diminution de l'intensité du courant. Cette chute de l'intensité s'arrête lorsque tout le métal a été précipité. Si le réactif n'est pas réduit sur la cathode, l'intensité du courant ne varie plus après la fin de la précipitation du métal. Les indications du galvanomètre sont représentées graphiquement (en abscisses les quantités de réactifs ajoutées et en ordonnées les valeurs correspondantes du galvanomètre en unités arbitraires). La courbe est descendante pendant qu'on précipite le métal, puis ensuite horizontale ou montante. La fin de titration sera marquée par le point d'intersection des deux branches de la courbe.

Le réactif est ajouté dans l'électrolyseur par la microburette M ; on agite avec une baguette de verre et on lit la position du spot sur l'échelle graduée lorsque le galvanomètre est stabilisé. Cette stabilisation dure de quelques secondes à 2-3 min. suivant le réactif, le métal à précipiter et le milieu. Au voisinage du point de fin de réaction, la stabilisation est toujours plus lente. Nous considérons le spot comme stabilisé lorsque sa variation en 30 secondes était inférieure à 1 mm. sur l'échelle graduée.

Pour que la hauteur du palier polarographique soit proportionnelle à la concentration de la substance réduite, celle-ci doit se trouver dans un excès d'électrolyte «indifférent», c. à d. à cation beaucoup plus électropositif que celui qu'on étudie.

Les titrations que nous avons effectuées devaient généralement se faire dans un milieu déterminé pour chaque réactif (p. ex.  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{NaOH}$  pour l'acide rubéanique), et ce milieu jouait en même temps le rôle d'électrolyte indifférent.

L'oxygène dissous dans l'électrolyte peut fortement gêner les mesures

1° par les deux paliers qu'il forme à  $-0,1$  et à  $-0,8$  V, en se réduisant sur la cathode, phénomène particulièrement gênant en solution diluée ;

2° par son action sur le réactif, avec lequel il peut réagir, comme dans le cas de la thionalide.

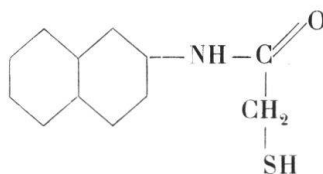
Il y a plusieurs moyens pour se débarrasser de cet oxygène. On peut faire barboter un gaz indifférent ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) à travers l'électrolyte. Mais il faut environ 2 h. pour chasser tout l'oxygène de 20 cm<sup>3</sup> de solution, et toute la mesure doit se faire ensuite dans un récipient fermé, à l'abri de l'air, ce qui complique l'opération.

Dans les cas où c'est possible, Heyrovsky préconise l'emploi de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  en solution saturée, dont quelques gouttes dans 20 cm<sup>3</sup> d'électrolyte suffisent pour faire disparaître l'oxy-

gène dissous et permettent de travailler ensuite au contact de l'air. Nous avons essayé de remplacer  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  par des réducteurs organiques comme le pyrogallol, l'hydroxylamine, l'hydroquinone, sans obtenir de bons résultats. Nous avons finalement adopté le sulfite, après avoir pu constater que l'adjonction de ce réducteur ne modifiait pas le résultat de la titration.

### 3. Réactifs étudiés.

#### I. THIONALIDE.



Ce réactif s'emploie en solution alcoolique à 1 %. (Nous désignerons par A % les solutions de A gr. dans 100 cm<sup>3</sup> de solvant). Il donne un palier polarographique, aux environs de  $-1,6$  V, en milieu acide ou alcalin (courbe 1, Pl. I), et une réduction plus lente en milieu alcalin. Les courbes de titration prises entre  $-1,5$  et  $-2$  V auront donc une branche montante à partir de la fin de titration.

En présence de  $\text{O}_2$ , la courbe ne remonte pas. Il faut admettre que  $\text{O}_2$  réagit avec la thionalide pour former un composé qui ne se réduit plus à la cathode. Cette supposition serait confirmée par le fait suivant: si on ajoute de la thionalide à de l'alcool (qui, comme on le sait, dissout plus de  $\text{O}_2$  que l'eau), rendu conducteur par NaCl, et qu'on règle le pont de façon à avoir le palier de  $\text{O}_2$ , on observe une chute de l'intensité de courant. La thionalide réagit donc avec l'oxygène dissous. Dans l'acétone, la courbe ne remonte pas.

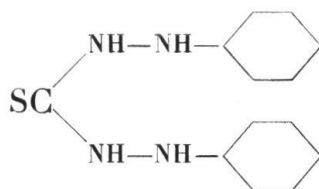
La thionalide forme des complexes insolubles avec un grand nombre de métaux et permet de faire des séparations en modifiant le milieu de précipitation (voir «Thionalid» — prospectus de Schering-Kahlbaum).

Nous n'avons pas pu obtenir de bonnes courbes avec la thionalide. Cela tient probablement à la nature du précipité, qui est gros et floconneux, et peut donner lieu à des phénomènes d'adsorption. Les courbes sont difficiles à prendre, le spot étant très peu stable.

Une cause d'erreur importante est que la thionalide est peu soluble dans l'eau, et le réactif lui-même peut précipiter au moment où on l'ajoute dans la solution aqueuse. Nous avons essayé de remédier à cet inconvénient en électrolysant la solution dans l'alcool ou l'acétone (0,1 cm<sup>3</sup> de solution à

titrer et 1 cm<sup>3</sup> NaCl 1 n dans 10 cm<sup>3</sup> d'alcool ou d'acétone; O<sub>2</sub> chassé par le barbotage de H<sub>2</sub>). Mais, dans ce milieu, le précipité métallique ne se forme pas. Des mesures faites à chaud (50° C) n'ont pas donné de bons résultats.

## II. DITHIZONE.



S'emploie en solution alcoolique, à 0,1 %. La substance donne un palier polarographique vers  $-1,2$  V (courbe 2, Pl. I).

Ce n'est pas un réactif précipitant. Mais on pouvait espérer que les composés qu'il forme avec les métaux seraient des complexes assez stables pour ne plus être réduits à la cathode. Le fait de travailler sans avoir de précipité aurait été un gros avantage, car la présence d'un précipité peut être accompagnée de phénomènes d'adsorption.

L'oxygène était éliminé par Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Nous avons constaté que les courbes sont meilleures quand le métal à titrer est en solution diluée, mais nous n'avons obtenu que peu de bons résultats.

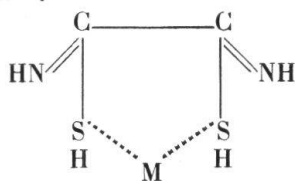
## III. DIMÉTHYLGLYOXIME.

Employée en solution alcoolique à 1 %. A la tension de  $-2$  V le réactif est réduit sur la cathode de mercure, la courbe aura donc une branche montante.

La diméthylglyoxime, peu soluble dans l'eau, pouvait donner les mêmes erreurs que la thionalide. L'essai d'y remédier en électrolysant en solution alcoolisée n'a pas donné de bons résultats.

La diméthylglyoxime est l'un des meilleurs réactifs pour le nickel, et n'a donné de bons résultats qu'avec ce métal.

## IV. ACIDE RUBÉANIQUE <sup>1</sup>.



<sup>1</sup> Le produit a été préparé dans les laboratoires de l'Université de Lausanne.

L'acide rubéanique est employé en solution alcoolique, à la concentration de 1 %. Cependant, nous avons toujours constaté un résidu insoluble, et, après filtration, la concentration du réactif était inférieure à 1 %. Nous avons utilisé au début l'alcool absolu. Ayant pu vérifier que les résultats ne varient pas si l'on prend de l'alcool à 95 %, nous l'avons pris par la suite pour toutes les mesures.

L'acide rubéanique n'est pas très stable. D'autre part, la concentration de la solution alcoolique peut varier par le fait de l'évaporation. Il faut donc titrer le réactif tous les 2 ou 3 jours, et établir sa normalité par rapport à une solution métallique de titre connu.

Le métal se fixe coordinativement entre les deux atomes de soufre. Le précipité métallique est stable et très peu soluble. En outre, il est extrêmement fin et probablement cristallin ; ce serait la cause des bons résultats que ce réactif a donnés.

Si l'on étudie la courbe polarographique de l'acide rubéanique, on constate qu'elle est formée de deux paliers de hauteurs sensiblement égales, le premier vers  $-0,4$  V et le second vers  $-0,6$  V. On pourrait interpréter ces deux paliers comme le résultat de la réduction successive des deux atomes de soufre, en admettant que l'un des hydrogènes est fixé plus solidement que l'autre. D'après ces courbes polarographiques, on peut prévoir qu'une courbe de titration obtenue avec l'acide rubéanique aura une branche ascendante lorsque tout le métal aura été précipité (courbe 3, Pl. I).

La précipitation par l'acide rubéanique doit se faire en milieu alcalin  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{NaOH}$ . Notre étude a donc été limitée aux métaux solubles dans un excès de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{NaOH}$ . Parmi ceux-ci, nous avons obtenu de bonnes courbes avec Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb.

## V. SULFURES.

En précipitant les métaux à l'état de sulfures, on aurait eu de très bonnes possibilités de séparation de mélanges. Mais, ici encore, les résultats ont été décevants. Cet échec serait explicable 1° par la nature du précipité, qui est généralement floconneux, 2° par la nature du réactif, qui est peu stable comme  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ou peu commode à manipuler comme  $\text{H}_2\text{S}$ .

Nous avons ajouté  $\text{H}_2\text{S}$  au moyen d'un montage permettant de mesurer le volume de  $\text{H}_2\text{S}$  gazeux, introduit dans la solution à analyser.

L'emploi de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  était exclu à cause de la possibilité de

réaction avec  $\text{H}_2\text{S}$  ; l'oxygène était chassé de la solution par une ébullition préalable ou par barbotage de  $\text{H}_2$ . Nous avons obtenu des courbes à la branche descendante assez régulière, mais mal reproductibles, et sans inflexion nette.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , peu stable, doit être préparé chaque jour à partir de  $\text{NH}_4\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{S}$ . Il n'a pas donné de bons résultats.

#### 4. Dosage de solutions métalliques.

##### I. NICKEL.

Avec la diméthylglyoxime, Ni donne une assez bonne courbe de titration en solution ammoniacale (courbe 4, Pl. II).

Avec l'acide rubéanique, nous avons pu avoir de très bonnes courbes de titration, et nous avons fait un grand nombre d'essais pour en déterminer les meilleures conditions.

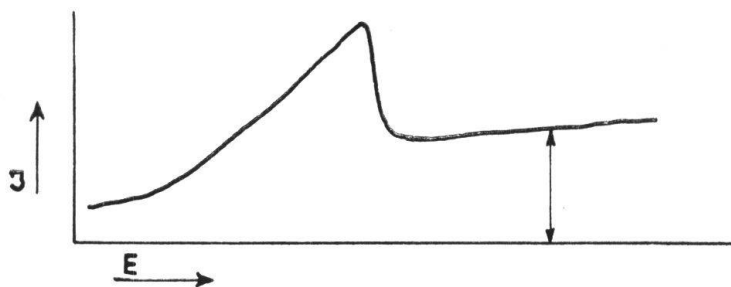


FIG. 4.

En milieu ammoniacal, Ni se réduit sur la cathode de mercure à  $-1,2\text{ V}$  environ. En solution diluée, le nickel, comme la plupart des métaux, présente un «maximum» sur sa courbe polarographique (fig. 4).

Les points ne sont pas stables si l'on prend la courbe dans la région du maximum. On élimine le «maximum» en ajoutant dans l'électrolyseur une solution diluée de gélatine (courbe 5, Pl. II), mais il est encore préférable de pousser la tension jusqu'à la partie plane de la courbe polarographique. Pratiquement, tous les métaux étudiés peuvent être électrolysés à  $-2\text{ V}$ .

Pour trouver les conditions optima de titration de Ni, nous avons fait des mesures à  $-1,2$ ,  $-1,4$ ,  $-1,6$ ,  $-1,8$  et  $-2\text{ V}$  (courbe 6, Pl. I). On constate que le point d'intersection reste rigoureusement constant, quelle que soit la tension, mais c'est à  $-2\text{ V}$  que l'on obtient la courbe la plus régulière. La stabilisation la plus rapide des points est à  $-1,2$ ,  $-1,8$  et  $-2\text{ V}$ .

*Titration dans différents milieux.*

Milieu neutre ou acétate de Na: impossible de prendre les courbes.

KCN et Sel de Seignette : Ni n'est pas précipité par le réactif.

Pyrophosphate de Na : Dans ce milieu, Ni ne donne pas de palier polarographique, et la courbe de titration n'a pas de branche descendante. La branche montante est irrégulière.

Milieu ammoniacal : Les résultats sont toujours bons.

En variant les conditions de titration dans ce milieu, on obtient des courbes plus ou moins régulières et plus ou moins faciles à prendre au point de vue de la stabilisation du spot. Mais un fait est à noter : le point d'intersection des deux branches de la courbe reste constant, quelles que soient les conditions de la mesure.

L'adjonction d'un peu d'«amorce» (précipité de Ni fait dans les conditions de la titration et soigneusement lavé) améliore le début de la courbe, surtout en solution très diluée (v. courbe 7, Pl. II). Les points se stabilisent alors plus rapidement. Contrairement à ce qui se passe avec d'autres métaux, Ni donne des courbes un peu plus régulières en absence de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , donc en présence d'oxygène ; la stabilisation, elle aussi, est meilleure dans ces conditions.

La concentration en  $\text{NH}_4\text{OH}$  n'a que peu d'influence sur les courbes, ainsi que l'ont montré des essais faits avec 1, 2 ou 4 cm  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. dans 10 cm<sup>3</sup> de  $\text{NiCl}_2$  n/200, (Concentration en  $\text{NH}_4\text{OH}$  : 3,5 %, 7 % et 14 %). Cependant, avec 1 cm<sup>3</sup> seulement de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , la stabilisation est moins bonne. La concentration en ions  $\text{OH}^-$  de la solution ne jouerait donc pas de rôle, dans les limites observées. Il importe seulement d'ajouter une quantité suffisante d'alcali pour former le complexe soluble du métal et donner une réaction alcaline à la solution.

*Limite de dilution.* — Nous avons cherché la concentration limite à laquelle Ni est encore titrable. Afin de pouvoir mieux comparer la position du point d'intersection des deux branches de la courbe, les mesures se font de la manière suivante : 5 cm<sup>3</sup> de  $\text{NiCl}_2$  n/100 sont prélevés, toujours avec la même pipette, et dilués dans l'électrolyseur à des volumes de plus en plus grands, pour passer de la concentration n/200 à n/20.000.

Solution  $n/1000$  : bonne courbe. Pour cette concentration la courbe est meilleure à  $-1,8$  V (courbe 8, Pl. II).

Solution  $n/5000$  : bonne courbe, intersection au point théorique (courbe 9, Pl. II).

Solution  $n/10.000$  : très bonne courbe. La position du point d'intersection correspond exactement à celle de la solution  $n/200$  (courbe 10, Pl. II).

En solution  $n/20.000$  ( $1,5$  mg/litre), la courbe est moins précise, l'erreur est de  $1,8$  % par rapport aux titrations précédentes.

En solution  $n/40.000$ , l'inflexion est très peu nette, et l'erreur de l'ordre de  $10$  %. Elle est augmentée encore par l'imprécision de la courbe (courbe 11, Pl. II).

Il faut considérer comme concentration titrable limite pour le nickel,  $n/20.000$ .

En disposant d'une burette qui permettrait l'adjonction de réactif par  $0,01$  cm<sup>3</sup>, on pourrait faire une titration avec  $10$  cm<sup>3</sup> de solution  $n/20.000$ , donc en disposant de  $1,5$  γ de nickel.

*Ni précipité comme sulfure* par  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  n'a donné qu'une très mauvaise courbe de titration.

## II. CUIVRE.

*Réactif : Thionalide.* — En milieu  $\text{NH}_4\text{OH}$ , on obtient une courbe assez nette, avec une solution de  $\text{Cu } n/500$  (courbe 12, Pl. II).

En solution  $n/5000$ , les points sont très peu stables et le point d'intersection est fortement déplacé vers la gauche.

*Réactif : Dithizone.* —  $\text{Cu}$  est le seul métal donnant une bonne courbe avec ce réactif. La courbe 13 a été obtenue en milieu ammoniacal, en solution  $n/4000$  en  $\text{Cu}$ .

*Réactif : acide rubéanique.* — En solution ammoniacale,  $\text{Cu}$  est réduit sur la cathode de mercure aux environs de  $-1$  V. Comme le nickel, il présente pour les concentrations faibles un maximum sur sa courbe polarographique.

Nous avons pris des courbes de titration à différents potentiels, pour trouver le potentiel optimum. Les meilleures courbes ont été obtenues à  $-1$  et à  $-2$  V. Aux potentiels de  $-1,2$ ,  $-1,6$  et  $-1,8$  V, la stabilisation n'est pas bonne. A  $-1,4$  V, le point d'intersection est fortement déplacé vers la gauche. Ce fait serait probablement en relation avec le maximum de la courbe polarographique. On constate que, sauf pour la courbe à  $-1,4$  V, le point d'inflexion reste rigoureux.

sement constant pour les différents potentiels (courbes 14, Pl. III).

Toutes les courbes suivantes ont été prises à 1,5 ou à  $-2V$ .

*Titrations dans différents milieux.*

Milieu neutre:	résultat nul.
Milieu KCN:	Cu ne précipite pas.
Milieu pyrophosphate de Na:	bonne courbe à la concentration $n/200$ en Cu. (cbe 15, Pl. III).
Milieu Sel de Seignette:	Cu précipite, mais il est impossible de prendre la courbe.
Milieu acétate de Na:	il est très difficile de prendre la courbe.
Milieu ammoniacal:	comme pour le nickel, les meilleures courbes ont été obtenues dans ce milieu.

D'une façon générale, il semble que les courbes de titration sont meilleures quand la concentration est inférieure à  $n/1000$ .

Cu donne de meilleures courbes en présence de  $Na_2SO_3$ , et la stabilisation est alors plus rapide.

L'adjonction d'amorce améliore les courbes.

*Limites de dilution.*

En solutions  $n/1000$  à  $n/4000$ , les courbes sont nettes et le point d'intersection constant (cbes 16, 17, 18, Pl. III).

En solutions  $n/20.000$  (env. 1,5 mg./litre) et  $n/25.000$ , les courbes deviennent difficiles à prendre. Bien qu'on retrouve en solution  $n/20.000$  le même point d'inflexion qu'en solution concentrée, on ne peut pas considérer cette courbe comme très précise, à cause du peu de stabilité des points (cbe 19, Pl. III).

En solution  $n/25.000$ , l'erreur est de l'ordre de 5 % (cbe 20, Pl. III).

Le nickel et le cuivre sont les métaux qui donnent les résultats les meilleurs, tant au point de vue netteté des courbes qu'au point de vue limite de concentration titrable.

*Cu précipité comme sulfure.* — Les essais de titration du cuivre par  $H_2S$  ont été effectués avec des solutions de  $n/7$  à  $n/250$ . Nous avons obtenu des courbes à branche descendante assez régulière, mais pas reproductibles et sans point d'intersection net.

## III. COBALT.

Parmi les réactifs essayés, seuls la diméthylglyoxime et l'acide rubéanique nous ont permis de prendre des courbes de titration. Les courbes obtenues avec la diméthylglyoxime sont si mauvaises que nous ne ferons que les mentionner.

Avec l'acide rubéanique, les meilleures courbes ont été obtenues à  $-1,8V$ .

*Titrations dans différents milieux.*

Milieu faiblement alcalin ( $Na_2SO_3$ ): mauvaise courbe.

Milieu acétate de Na: courbe assez bonne.

Milieu KCN: Co ne précipite pas.

Milieu Sel de Seignette: Co précipite, mais il est impossible de prendre la courbe.

Milieu pyrophosphate de Na: sans  $Na_2SO_3$ , la courbe est mauvaise; avec  $Na_2SO_3$  elle est un peu meilleure, quoique encore insuffisante pour une titration.

Milieu ammoniacal: ici on obtient de bonnes courbes. Cependant, elles sont moins bien reproductibles que celles des autres métaux. Dès que la concentration devient inférieure à  $n/200$ , le point final de la titration se déplace de plus en plus vers la gauche et l'erreur par défaut augmente.

Les courbes sont meilleures en présence de  $Na_2SO_3$  et d'amorce (cbe 21, Pl. III).

La meilleure concentration en  $NH_4OH$  est 7 % (cbe 22, Pl. III). La courbe reste bonne avec 17,5 % d'ammoniaque; avec 1,75 % seulement, on ne peut plus la prendre.

Si l'on ajoute 10 % d'alcool à la solution électrolysée, la fin de titration est déplacée vers la gauche; le cobalt reste donc partiellement en solution (cbe 23, Pl. III).

En solutions  $n/100$  et  $n/200$ , les points d'intersection sont identiques.

En solution  $n/500$ , la titration donne déjà une erreur considérable par défaut.

En solution  $n/1000$ , l'erreur est de 38 %, et la courbe mauvaise.

Il faut donc admettre que, pour le cobalt, les courbes indiquent la fin de titration avec précision seulement si la concentration n'est pas inférieure à  $n/200$ .

## IV. ZINC.

Le zinc n'a pu être titré que par l'acide rubéanique. Les courbes de titration du zinc peuvent être prises dans la région de  $-1,5$  à  $-2V$ .

*Titration dans différents milieux.*

Milieu faiblement alcalin ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ): bonne courbe (cbe 24, Pl. IV).

Milieu NaOH: la courbe est mauvaise.

Milieu KCN et milieu pyrophosphate de Na: Zn ne précipite pas.

Milieu Sel de Seignette: la courbe est très irrégulière.

Milieu ammoniacal: bonnes courbes.

Dans ce milieu, l'amorce améliore très sensiblement les courbes. Son action est plus marquée pour le zinc que pour les autres métaux (courbe 25, Pl. IV).

Avec 14 %  $\text{NH}_4\text{OH}$ , les courbes sont très mauvaises. Elles sont meilleures lorsque la concentration en  $\text{NH}_4\text{OH}$  est faible (courbe 26, Pl. IV, 44-1,75 %  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Elles sont meilleures aussi en l'absence de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , au point de vue de la stabilisation.

*Limites de dilution.* — Les courbes sont bonnes en solution n/1000 (27).

En solution n/10.000, qui semble être la limite de concentration titrable, la courbe est déjà moins sûre (cbe 28, Pl. IV).

## V. CADMIUM.

Le seul réactif ayant permis d'obtenir de bonnes courbes est l'acide rubéanique. Les bonnes conditions de tension sont entre  $-1,5$  et  $-2\text{V}$ .

*Titration dans différents milieux.*

Milieu acétate de Na: point d'intersection peu précis.

Milieu KCN: Cd ne précipite pas.

Milieu Sel de Seignette: parmi les métaux étudiés, Cd est le seul qui donne une bonne courbe dans ce milieu.

Milieu pyrophosphate de Na: assez bonne courbe en l'absence de  $\text{O}_2$ .

Milieu ammoniacal: bonnes courbes (29, Pl. IV).

En présence de  $\text{O}_2$  la courbe est moins bonne.

L'amorce améliore la courbe.

Les points sont moins sûrs si, au lieu de 7 % de  $\text{NH}_4\text{OH}$  il n'y en a que 1,75 % dans la solution. Un excès de  $\text{NH}_4\text{OH}$  déplace le point d'inflexion vers la droite.

Solution n/3000- points très sûrs; erreur 1,7% (cbe 30, Pl. IV).

Solution n/5000- (env. 10 mg./litre), courbe irrégulière et difficile à prendre; erreur 1,7 % (cbe 31, Pl. IV).

Nous n'avons pu obtenir une courbe en solution plus diluée.

## VI. PLOMB.

*Réactif : Thionalide.* — Dans un milieu de  $\text{KCN} + \text{Na}_2\text{CO}_3 +$  Sel de Seignette, on obtient une courbe descendante, terminée par un palier horizontal.

*Réactif : acide rubéanique.* — Les courbes ont été prises à  $-2\text{V}$ .

Le plomb ne donne de bonnes courbes qu'en présence d'un excès de  $\text{NaOH}$ . Les autres milieux ne donnent aucun résultat, soit parce que  $\text{Pb}$  y est insoluble, soit parce que l'acide rubéanique ne l'y précipite pas.

*Limites de dilution.* — En solution n/200, on obtient une bonne courbe avec amorce, mais sans  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (cbe 32, Pl. IV).

En solution n/500, il faut ajouter  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  pour que les points soient stables.

En solutions n/800 et n/1000, les courbes ne sont plus précises et la stabilisation des points mauvaise. La fin de titration est difficile à définir avec précision.

Il faut considérer n/500 comme limite de concentration titrable.

*Pb précipité comme sulfure.* — Avec  $\text{H}_2\text{S}$ , nous avons pu obtenir une courbe dont une partie est régulière, mais qui est difficile à interpréter.

Il en est de même des courbes avec  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

\* \* \*

Mentionnons encore que nous avons fait une série d'essais avec d'autres métaux, parmi lesquels le chrome a donné avec la dithizone une courbe assez bonne mais non reproductible, l'étain et le bismuth de mauvaises courbes avec la thionalide.

## VII. ESSAIS DE DOSAGE DE QUELQUES MÉLANGES.

Ainsi que nous l'avons dit dans l'introduction, nous avons espéré que notre méthode nous permettrait la séparation et le dosage de mélanges de métaux, mais nous n'avons pas pu atteindre ce but en nous basant sur les différences de solubilité des différents métaux dans des conditions identiques.

Un autre moyen d'arriver au même résultat aurait été de faire plusieurs mesures avec des prises d'un même mélange, titrées respectivement dans des milieux différents, où, chaque fois, un seul des composants aurait été précipité. Les mauvaises courbes, obtenues dans les milieux autres que le milieu ammoniacal, ne nous ont pas encouragée à chercher dans cette direction.

On pouvait enfin espérer résoudre le problème en faisant plusieurs titrations avec des réactifs différents, qui permettraient de séparer successivement les composants. Malheureusement nous n'avons pas réussi à élaborer une gamme de réactifs donnant des courbes suffisamment bonnes.

Nous indiquerons néanmoins les résultats obtenus en titrant des mélanges de deux métaux par l'acide rubéanique.

*Ni-Cu.* — La courbe de titration de ce mélange donne exactement la somme des deux composants (cbe 33, Pl. IV).

*Ni-Co.* — Si l'on titre un mélange où la concentration de chacun des métaux est de  $n/2000$ , la fin de titration correspond à la teneur en Ni seul. Nous avons déjà constaté qu'en solution plus diluée que  $n/200$ , on ne précipite qu'une fraction de plus en plus faible du cobalt en solution. Même en prenant une solution beaucoup plus concentrée en cobalt qu'en nickel, nous n'avons pu obtenir la somme des concentrations.

Il en est de même des mélanges de Co avec d'autres métaux : Cu, Zn, Cd.

*Ni-Cd.* — On titre la somme exacte des deux composants (cbe 34, Pl. IV).

*Ni-Zn.* — La courbe est mauvaise, l'abscisse du point d'intersection est inférieure de 4 % à la somme des concentrations.

*Cu-Cd.* — Ce mélange donne une mauvaise courbe, dont le point d'intersection est inférieur de 7 % à la valeur théorique. Ce résultat est assez étonnant, étant donné que Cu et Cd donnent de bonnes courbes, et que leurs mélanges respectifs avec Ni donnent l'intersection au point théorique.

*Zn-Cu.* — Ce mélange donne une mauvaise courbe. L'erreur est de 3 % par rapport au total des concentrations respectives (cbe 76).

Ces expériences prouvent qu'il est difficile de prévoir *a priori* les résultats que donnera la titration d'un mélange de deux métaux.

---

# EXPLICATION DES COURBES

## Courbes polarographiques.

*Courbe 1.*  
Thionalide, milieu acide.

*Courbe 2.*  
Dithizone, milieu neutre.

*Acide rubéanique.*

*Courbe 3.*  
Acide rubéanique, milieu ammon.

## Courbes de titration.

COURBES DU NICKEL

*Réactif: Diméthylglyoxime.*

*Courbe 4.*  
10 cc  $\text{NiSO}_4$  n/100  $E = -2V$ <sup>1</sup>  
0,5 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  dil.  $S = 1/30$   
0,25 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (= sensibilité)

*Réactif: Acide rubéanique.*

*Courbe 5.*  
10 cc  $\text{NiCl}_2$  n/100  
2 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$   $E = -2V$   
0,5 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $S = 1/10$   
10 gouttes gélatine  
(solution aqueuse à 0,5%)

*Courbe 6.*  
40 cc  $\text{NiCl}_2$  n/200  $E$ : de -1,2 à -2V  
1 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.  $S = 1/3$   
1 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

*Courbe 7.*  
10 cc  $\text{NiCl}_2$  n/200  
2 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.  $E = -1,8V$   
Amorce  $S = 1/10$   
Sans  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

*Courbe 8.*  
50 cc  $\text{NiCl}_2$  n/1000  $E = -1,8V$   
2 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.  $S = 1/6$   
Amorce

*Courbe 9.*  
250 cc  $\text{NiCl}_2$  n/5000  $E = -1,8V$   
2 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.  $S = 7/30$   
Amorce

*Courbe 10.*

500 cc  $\text{NiCl}_2$  n/10.000  $E = -1,8V$   
10 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.  $S = 1/2$   
Amorce

*Courbe 11.*

400 cc  $\text{NiCl}_2$  n/40.000  $E = -1,8V$   
5 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.  $S = 3/5$   
Amorce  
Titre par ac. rubéanique à 0,1%

COURBES DU CUIVRE

*Réactif: Thionalide.*

*Courbe 12.*

10 cc  $\text{CuSO}_4$  n/500  
1 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.  $E = -1,5V$   
0,5 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $S = 1/6$   
Amorce

*Réactif: Dithizone.*

*Courbe 13.*

40 cc  $\text{CuSO}_4$  n/4000  $E = -1,5V$   
0,5 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.  $S = 1/3$   
1 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

*Réactif: Acide rubéanique.*

*Courbe 14.*

40 cc  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  n/2000  
1 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.  $E$ : de -1 à -2V  
1 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $S = 1/3$

*Courbe 15.*

0,05 cc  $\text{CuSO}_4$  1n.  $E = -2V$   
10 cc pyrophosphate Na à 10%  
0,5 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $S = 1/10$

*Courbe 16.*

20 cc  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  n/1000  $E = -1,5V$   
1 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.  $S = 1/6$   
0,5 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

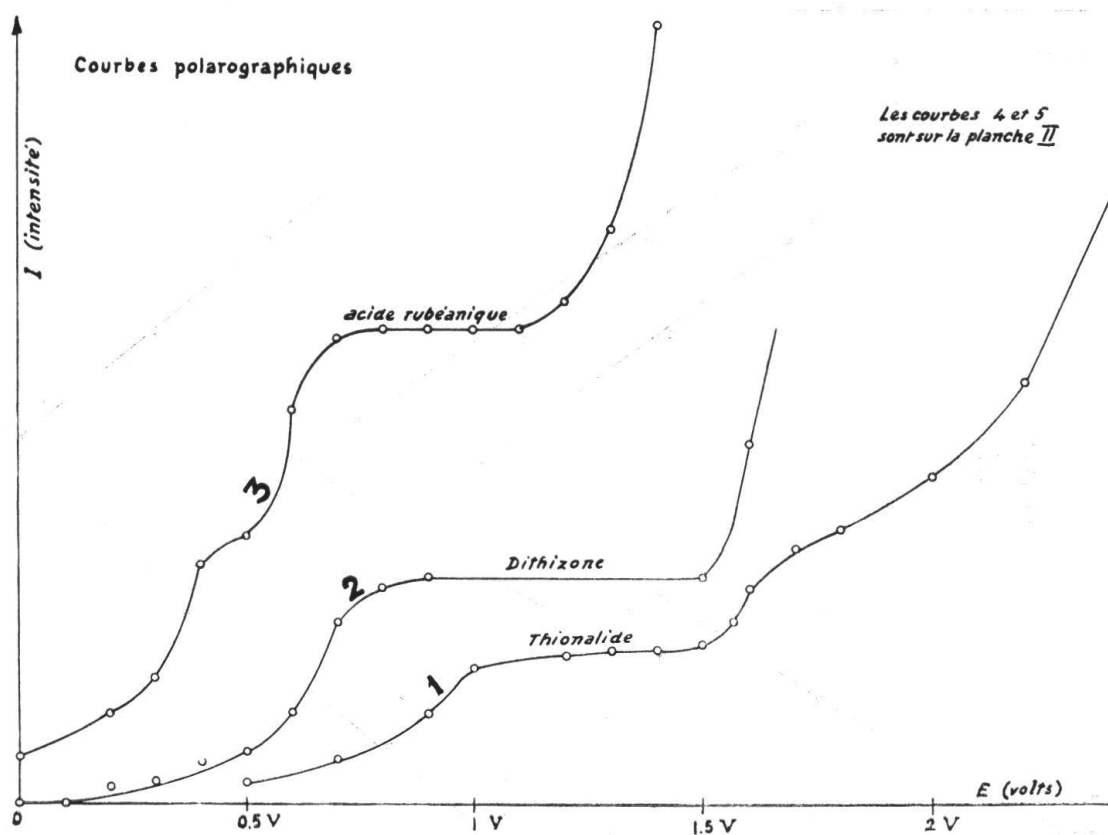
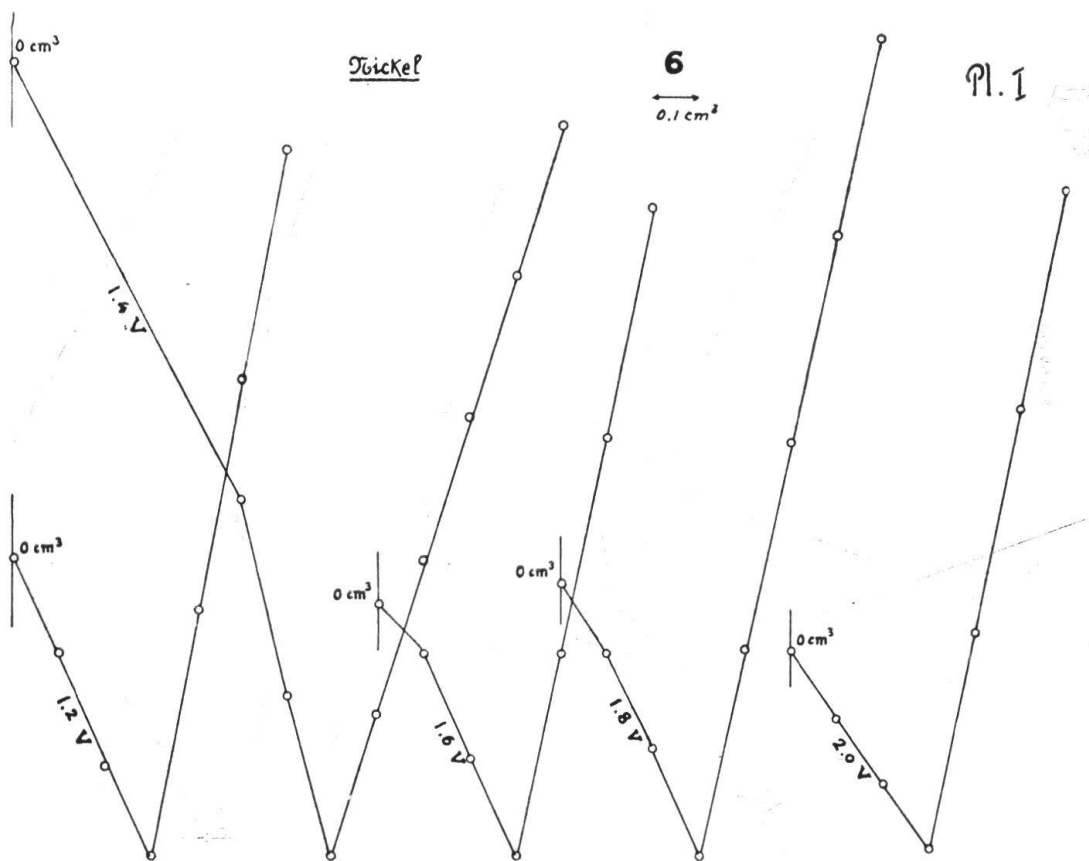
*Courbe 17.*

40 cc  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  n/2000  $E = -1,5V$   
1 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.  $S = 1/3$   
1 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

*Courbe 18.*

80 cc  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  n/4000  $E = -1,5V$   
1 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.  $S = 1/3$   
1 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

<sup>1</sup> Nous indiquons sous E la tension mesurée par le voltmètre  $V_2$ , sans tenir compte de la tension entre les électrodes qui est de l'ordre de  $-0,25V$ .





Cuivre

Pl. III

Cobalt

0 cm<sup>3</sup>  
0.05 cm<sup>3</sup>

18

0 cm<sup>3</sup>  
0.05 cm<sup>3</sup>

17

0 cm<sup>3</sup>  
0.05 cm<sup>3</sup>

16

0 cm<sup>3</sup>  
0.1 cm<sup>3</sup>

15

0 cm<sup>3</sup>  
0.1 cm<sup>3</sup>

14

Cuivre

0.1 cm<sup>3</sup>

0 cm<sup>3</sup>

0 cm<sup>3</sup>

0 cm<sup>3</sup>

0 cm<sup>3</sup>

0 cm<sup>3</sup>

1.0 V

1.2 V

1.4 V

1.6 V

1.8 V

2.0 V

Cuivre

20

0 cm<sup>3</sup>  
0.05 cm<sup>3</sup>

19

21

22

23

0.1 cm<sup>3</sup>

0.1 cm<sup>3</sup>

0.1 cm<sup>3</sup>

Ni  
0 cm<sup>3</sup>  
Cu

0.1 cm<sup>3</sup>

Ni + Cu

33

0 cm<sup>3</sup>  
Cd  
Ni

0.1 cm<sup>3</sup>

Pl. IV

Ni + Cd

34

0.1 cm<sup>3</sup>

0.1 cm<sup>3</sup>

Cadmium

31

0.2 cm<sup>3</sup>

0.1 cm<sup>3</sup>

30

0.2 cm<sup>3</sup>

0.1 cm<sup>3</sup>

0 cm<sup>3</sup>

0.1 cm<sup>3</sup>

Plomb

32

0 cm<sup>3</sup>

0.1 cm<sup>3</sup>

29

Zinc

0 cm<sup>3</sup>

0.1 cm<sup>3</sup>

28

27

3 cm<sup>3</sup>

0 cm<sup>3</sup>

0.1 cm<sup>3</sup>

24

25

0 cm<sup>3</sup>

0.1 cm<sup>3</sup>

26

*Courbe 19.*

1000 cc  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  n/20.000  
5 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. E = -2V  
20 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  S = 5/6  
Amorce

*Courbe 20.*

5000 cc  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  n/25.000  
1 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. E = -1,5V  
25 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  S = 2/3  
Amorce

Dans ces courbes, les grands déplacements du point d'intersection sont dus à des changements de concentration du réactif. L'erreur est calculée par rapport à une solution n/200.

COURBES DU COBALT

*Réactif: Acide rubéanique.*

*Courbe 21.*

10 cc  $\text{CoCl}_2$  n/200  
2 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. E = -2V  
0,5 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  S = 1/10  
Amorce

*Courbe 22.*

5 cc  $\text{CoCl}_2$  n/100  
5 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. E = -2V  
0,2 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  S = 1/10  
Amorce

*Courbe 23.*

10 cc  $\text{CoCl}_2$  n/10  
2 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. E = -1,8V  
0,2 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  S = 1/10  
1 cc alcool à 95 %  
Amorce

COURBES DU ZINC.

*Réactif: Acide rubéanique.*

*Courbe 24.*

125 cc  $\text{ZnCl}_2$  n/125 E = -1,5V  
1 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  S = 1/10

*Courbe 25.*

10 cc  $\text{ZnCl}_2$  n/200 E = -2V  
2 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. S = 1/10  
0,5 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   
Amorce

*Courbe 26.*

10 cc  $\text{ZnSO}_4$  n/200  
0,5 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. E = -2V  
0,5 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  S = 1/10  
Amorce

*Courbe 27.*

50 cc  $\text{ZnSO}_4$  n/1000 E = -2V  
0,5 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. S = 1/6  
Amorce

*Courbe 28.*

500 cc  $\text{ZnSO}_4$  n/10.000 E = -2V  
0,5 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. S = 2/3  
Amorce

COURBES DU CADMIUM.

*Réactif: Acide rubéanique.*

*Courbe 29.*

10 cc acétate Cd n/200  
2 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. E = -1,9V  
0,2 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  S = 1/10  
Amorce

*Courbe 30.*

150 cc acétate Cd n/3000  
2 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. E = -2V  
0,5 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  S = 1/3  
Amorce

*Courbe 31.*

250 cc acétate Cd n/5000  
2 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. E = -2V  
1 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  S = 4/15  
Amorce

COURBE DU PLOMB.

*Réactif: Acide rubéanique.*

*Courbe 32.*

10 cc  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  n/200  
0,5 cc  $\text{NaOH}$  2n E = -2V  
Amorce S = 1/15  
Sans  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

COURBES DE MÉLANGES.

*Réactif: Acide rubéanique.*

*Courbe 33.*

Ni-Cu  
10 cc  $\text{CuSO}_4$  n/500  
10 cc  $\text{NiCl}_2$  n/500 E = -2V  
2 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. S = 1/3  
1 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   
Dilué à 40 cc

*Courbe 34.*

Ni-Cd  
5 cc acétate Cd n/100  
5 cc  $\text{NiCl}_2$  n/100 E = -2V  
4 cc  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. S = 1/15  
0,2 cc  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   
Amorces Ni et Cd

## CONCLUSIONS

Les conclusions de cette étude sont qu'il est possible d'utiliser l'électrode à gouttes de mercure comme indicateur de fin de réaction en volumétrie physico-chimique et d'obtenir des résultats précis encore en solution très diluée, mais que cette méthode n'a pas un caractère général.

Le seul réactif qui nous ait permis d'obtenir le dosage de plusieurs métaux est l'acide rubéanique, en milieu alcalin pour Pb, et en milieu ammoniacal pour Ni, Cu, Zn, Cd, Co.

Certains métaux, comme Ni et Cu, peuvent encore être titrés avec précision jusqu'en solution  $n/20.000$ , d'autres, en solution  $n/5000$ , et enfin Co ne peut être titré avec précision qu'en solution relativement concentrée (pas plus diluée que  $n/200$ ).

Le titrage de deux métaux par une seule opération ne conduit à des résultats précis que s'il s'agit de métaux donnant des précipités très peu solubles, et ne peut être recommandé que dans les cas de Ni-Cu, Ni-Cd, Cd-Zn.

L'intérêt de la nouvelle méthode volumétrique que nous avons proposée réside dans la possibilité d'opérer sur une très petite quantité de solution ( $10 \text{ cm}^3$  par ex.) et en présence d'une grande quantité de sels étrangers non précipitables par les réactifs. On peut ainsi doser des quantités de l'ordre de  $0,002-0,005 \text{ mg.}$  avec la précision moyenne de l'analyse volumétrique.

---