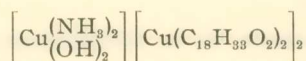
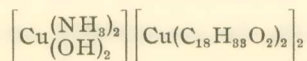


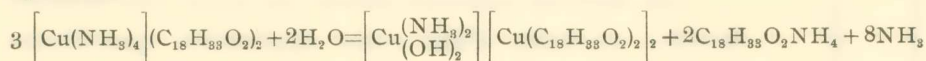
l'ammoniaque. En refroidissant le liquide alcoolique on obtient un précipité de couleur bleue, tandis qu'en dissolution reste de l'oleate d'ammonium. Ce précipité après lavage est soumis à l'analyse. Il paraît être formé d'un ion positif divalent $\left[\text{Cu} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{OH})_2 \end{smallmatrix} \right]$ lié avec l'anion $[\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2]$ comme suit:



Donc, dans la solution alcoolique le complexe ammonié $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ par absorption de l'eau du milieu ambiant se transforme en



avec élimination de l'ammoniaque et de l'oleate d'ammonium suivant l'équation:



ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ.—Thermomicroburette pour analyses spéciales*

par **G. N. Thomis**. Ἀνεκoinώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Dans une communication précédente (Praktika, 10, 1935 p. 231) sur l'acidimétrie des bases alcaloïdiques, nous nous sommes occupé de l'influence exercée par la présence d'eau sur les résultats titrimétriques, ayant prouvé qu'en milieu anhydre, le virage des indicateurs essayés devient brusque et net, permettant d'atteindre des chiffres remarquablement exacts.

Or, dans la volumétrie courante, le volume des solutions aqueuses servant d'étalons est quasi indépendant de la température, du moins entre les limites des variations normales de cette dernière, le titre des solutions citées pouvant être considéré dans la plupart des cas comme étant pratiquement invariable sous ce rapport. Il en est autrement dans le cas d'étalons alcooliques, chloroformiques, acétoniques etc., dont le titre, rigoureux seulement pour une température déterminée, subit des changements considérables en fonction de la constante de dilatation des solvants mentionnés, facteur qui ne pourrait donc pas être négligé ici, comme dans le cas des solutions aqueuses. D'autre part, quand on se sert de liqueurs alcooliques, chloroformiques etc, on doit tenir compte de la volatilité de ces liquides.

* Γ. Ν. ΘΩΜΗ.—Θερμομικροπρωχῆς δι' εἰδικὰς ἀναλύσεις.

Le titre de telles solutions peut, en effet, subir des changements plus ou moins importants, dus à l'évaporation spontanée du diluant, fait qui

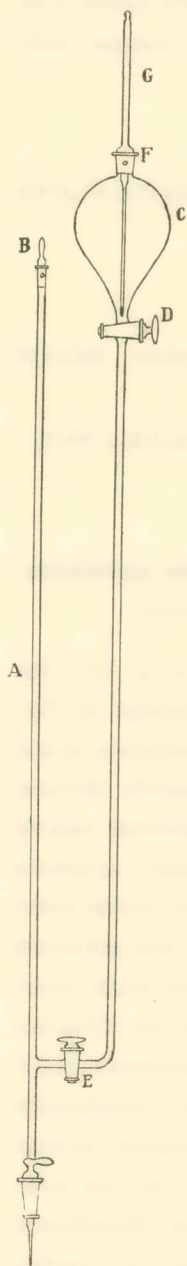
arrive inévitablement quand on opère à l'aide des appareils de mesure usuels (transvasements, lavages, remplissages etc.).

L'influence de la température et de la volatilité des solvants sur le titre des solutions standardisées alcooliques a fait l'objet d'une étude, dont nous avons déjà exposé en résumé les résultats (l. c. p. 233). Afin de rendre la technique indépendante de ces facteurs, nous avons fait construire chez «Schott et Gen.» Jena, l'appareil mentionné p. 234 de la dite communication.

Les services précieux offerts par notre «*thermomicroburette*» au cours d'une vaste application quotidienne, durant ces deux dernières années, nous permettent de consacrer la note présente à la description détaillée de cet appareil :

Une microburette de précision A, de 5 cc divisés au centième, portant un couvercle rodé B, communique par sa partie inférieure avec un réservoir C d'une capacité de 500 cc. Deux robinets, l'un D au dessous du réservoir, à un niveau dépassant le trait marquant zéro de la burette, l'autre E à la partie inférieure du tube de communication, interrompent à volonté le passage du liquide de C à A. Le réservoir C porte un couvercle F également rodé, muni d'un thermomètre sensible G, soudé au couvercle même. Le réservoir à mercure de ce thermomètre arrive jusqu'au fond du récipient C, tandis que son échelle graduée, permettant la lecture de températures comprises entre + 10 et + 35 degrés subdivisés au dixième, se trouve au dessus du couvercle. Les couvercles B et F, ainsi que les cols rodés de la burette et du réservoir, sont perforés de sorte qu'en tournant convenablement les premiers on puisse, en ouvrant les robinets D et E, faire couler librement le liquide contenu dans le réservoir ou dans la burette, sans ôter les couvercles.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant :



On remplit la burette avec la solution alcoolique d'acide chlorhydrique p. ex., titrée à la température t , en faisant tourner successivement les couvercles B et F et en ouvrant les robinets D et E jusqu'à ce que le liquide monte au trait supérieur de la burette. On ferme alors E, D et F, on lit la température du liquide se trouvant dans C et procède à la titration. On ferme B, lit de nouveau la température et note le volume de liqueur titrée qui a été consommée. Si la température de cette dernière durant la titration était celle à laquelle on avait fixé le titre de la solution alcoolique, les cm^3 consommés seront multipliés directement par le facteur approprié représentant l'équivalent de la substance dosée. En cas contraire on réduira le volume noté à celui correspondant à la température du titre, en se servant de la formule :

$$V_t = \frac{V_{t'}}{1 + \alpha(t' - t)}$$

où $V_{t'}$ représente le nombre des cm^3 consommés à la température de l'expérience t' , t étant la température normale de la solution (lors de la fixation de son titre) et α le coefficient de dilatation apparente de ce liquide; V_t représente alors le volume qui aurait été consommé si la titration avait eu lieu à la température normale t .

Les avantages offerts par cet appareil, spécialement aux chimistes effectuant en série ce genre de titrations, sont évidents. Les principaux d'entre eux sont :

1° Connaissance en tout moment de la température précise de la solution titrée afin de corriger les écarts dus à la dilatation ou contraction du liquide.

2° Stabilité du titre grâce à l'étanchéité parfaite de l'appareil.

3° Exactitude, rapidité, commodité.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Περιγράφεται ειδική όγκομετρική συσκευή άκριβείας έπιτρέπουσα την χρήση οίνοπνευματικών, χλωροφορμικών, άκετωνικών κλπ., τιτλοποιημένων διαλυμάτων διά την τιτλοποίηση των άλκαλοειδών και πλείστων άλλων άσθενών ήλεκτρολυτών.