

Firma *Hilger* (London) benützt. Die ausgemittelten, der Kurve entnommenen $\log \varepsilon$ -Werte finden sich für den Spektralbereich 5750 bis 2150 ÅE in der Tabelle zusammengestellt. Besonders sorgfältig wurde das Hauptmaximum der Kurve (oberhalb $\log \varepsilon = 4$), das für Eichzwecke im sichtbaren Gebiet in erster Linie in Frage kommt, vermessen. Hier dürfte der Fehler im $\log \varepsilon \pm 0,007$ nicht übersteigen (was einer Unsicherheit im Wert von ε von $\pm 1,5\%$ entspricht). Andererseits konnte der Bereich, wo $\log \varepsilon$ unter den Wert 3 sinkt, trotz Verwendung einer Schichtdicke von 30 cm nur mit geringer Genauigkeit gemessen werden, da dort zum Teil erheblich kleinere Extinktionen als 0,3 verwendet werden mussten. Dieser Teil der Kurve ist deshalb punktiert gezeichnet.

Wir beabsichtigen, die Herstellung von Astraphloxinperchlorat als Eichsubstanz einer chemischen Firma zu empfehlen. Inzwischen sind wir jedoch gerne bereit, Interessenten kleine Proben der fertigen Substanz abzugeben.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

120. *A propos de la microanalyse des silicates.*

Analyse d'une porcelaine de Chine du 18^e siècle

par Paul-E. Wenger et Z. Besso.

(27 V 44)

Préambule.

En guise d'introduction, nous nous permettons de donner quelques renseignements d'ordre général, extraits d'une conférence de M. B. Vuilleumier. Cet érudit spécialisé en art chinois a bien voulu nous confier l'analyse de deux pièces de sa collection de porcelaines de Chine.

Malgré tous les efforts antérieurs, ce n'est qu'au 18^e siècle et plus exactement de 1728—1749 que l'on est arrivé en Chine à créer des objets ou des œuvres d'art en porcelaine d'une forme parfaite, d'une légèreté exceptionnelle, d'une transparence et d'un éclat particuliers.

La Dynastie Mandchoue qui régnait en Chine à partir de 1666 et dont les divers représentants ont favorisé la culture et les arts, avait créé aux abords du Palais impérial de Pékin des manufactures dont les ouvriers étaient particulièrement habiles; des artistes éminents furent choisis d'autre part pour l'exécution de certains objets d'art. Aux environs de 1728, on découvrit une matière nouvelle qui entra dans la pâte de la céramique, sorte de craie agglutinée, com-

posée de grains excessivement fins et très légers et comme les spécialistes avaient pour eux un procédé particulier, l'ensemble de ces conditions permit la réalisation de véritables chefs-d'œuvre.

A partir de 1749, le secret des fabriques impériales fut perdu et l'on constata sitôt après une différence dans la fabrication des porcelaines chinoises.

Pendant la période héroïque, la décoration de ces objets magnifiques se faisait dans le « Pavillon de la Lune Antique » à Pékin.

Lors de la révolution, les ateliers, les manufactures impériales furent incendiés et les quelques objets qui restaient de l'époque citée se sont dispersés dans le monde.

M. B. Vuilleumier, collectionneur averti, a réussi toutefois à rassembler 19 vases d'une beauté exceptionnelle, étant tous, semble-t-il, de même constitution chimique et provenant de l'époque en question si l'on s'en rapporte aux inscriptions, aux marques de fabrique (Ku-yueh-hsüan) et même aux sceaux de l'Empereur.



Fig. 1.



Fig. 2.

M. Vuilleumier désirait cependant comparer la constitution de ces vases avec celles de la porcelaine de Chine telle qu'elle est décrite dans les documents consultés. Il nous demanda, en conséquence, de faire l'analyse de ces vases, mais sans pour cela les détériorer.

Seules les méthodes microchimiques pouvaient arriver au but désiré; nous eûmes ainsi l'occasion d'appliquer à ces porcelaines la microanalyse des silicates. Considérant cette application comme intéressante et nouvelle, nous nous permettons d'indiquer le mode opératoire suivi, mode opératoire qui n'est pas original, certes, mais que nous avons adapté au cas particulier qui nous était soumis.

La méthode qui nous a servi de base est citée dans le traité de *Hecht-Donau*¹⁾, à la page 326. On trouve également dans ce volume une bibliographie étendue sur ce sujet.

¹⁾ Anorganische Mikrogewichtsanalyse von Friederich Hecht und Julius Donau, 350 pages. Springer, Wien 1940.

Mode opératoire adapté à la détermination des constituants de la porcelaine de Chine.

On part de 3 prises séparées, l'une servant au dosage de la silice en effectuant une désagrégation au carbonate de sodium; une deuxième permettant de déterminer les oxydes de fer, d'aluminium, de calcium et de magnésium après avoir chassé la silice au moyen de l'acide fluorhydrique. Enfin la dernière servant au dosage des alcalis; c'est-à-dire des métaux alcalins, sodium et potassium à l'état d'oxydes.

1. Dosage de la silice (SiO_2).

On pèse dans un petit tube 10 mgr. de substance soigneusement pulvérisée; on verse cette substance au fond d'un petit creuset de platine; on recouvre avec 0,15 gr. de carbonate de sodium calciné. On chauffe au four électrique après avoir placé le couvercle sur le creuset pendant 1 heure au moins (950—1000°). Après ce laps de temps, la fusion doit être complète. On laisse refroidir dans le four, on verse dans le creuset 2—3 cm³ d'eau distillée, on couvre avec un verre de montre percé, muni d'un petit tube terminé par un capillaire. On fait couler doucement goutte à goutte de l'acide chlorhydrique dilué à travers ce capillaire; on évite ainsi un dégagement d'anhydride carbonique trop violent. Après cessation de ce dégagement, on chauffe pendant ½ heure au bain-marie (le creuset toujours couvert) et on rince bien le verre de montre; on évapore à sec, on ajoute 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré; on évapore à nouveau, pour ajouter une seconde fois de l'acide chlorhydrique concentré que l'on chasse par évaporation.

Le résidu est traité au bain-marie avec 4 à 5 cm³ d'acide chlorhydrique 1 : 3. Le liquide résultant est aspiré avant refroidissement à travers une baguette filtrante en platine (la liqueur est ensuite recueillie dans un autre creuset de platine pour servir au dosage de la silice soluble). La silice insolubilisée est lavée 3 fois tout d'abord avec ½ cm³ d'acide chlorhydrique 1 : 3, puis avec de l'eau chaude par petites portions. On séche au bain-marie, puis à l'étuve; on évapore à sec avec 3 gouttes d'acide sulfurique concentré, dans un bloc d'aluminium (ceci pour transformer les sels éventuellement présents en sulfates, qui supportent mieux la température de calcination); on calcine pendant 3 heures au four électrique (950—1000°); on refroidit, on pèse à la 25e minute après refroidissement, en laissant le creuset d'abord dans le dessicateur, puis au moins 10 minutes à l'intérieur de la balance. Après la première pesée, il est bon de recalculer pendant une demi-heure et de répéter les opérations afin de contrôler le premier poids obtenu. Cependant, d'après nos expériences, si l'on calcine pendant 3 heures on obtient directement le poids constant à la première pesée. On a donc le poids du creuset, plus celui de la baguette filtrante, plus la silice insoluble.

On traite la silice avec l'acide fluorhydrique; le fluorure de silicium formé est évaporé et par différence des deux pesées (avant et après) on obtient donc le poids de la silice pure. Pour ce faire, en emploie 4 à 5 cm³ d'acide fluorhydrique, un demi-cm³ d'acide nitrique que l'on introduit dans le creuset; puis on chauffe au bain-marie tout d'abord avec 0,1 cm³ d'acide sulfurique et 1 cm³ d'acide fluorhydrique; on calcine au four à 950° jusqu'à poids constant.

Dosage de la silice soluble: On recueille le filtrat ainsi que les eaux de lavage de la silice insoluble; on les évapore, on reprend par l'acide chlorhydrique concentré, on filtre et on calcine exactement comme déjà fait pour la silice insoluble. Comme il s'agit dans ce cas de très petites quantités de silice, une seule évaporation avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique suffit; la durée de calcination peut aussi être réduite de 3 heures à une demi-heure.

La détermination de silice (insoluble et soluble) est d'une durée assez longue. Mais on peut, en même temps, commencer le dosage des autres éléments; c'est ainsi qu'on arrive (avec une baguette filtrante et 3 creusets en platine) à faire l'analyse complète d'une porcelaine en une semaine.

2. Dosage des oxydes (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO).

Pour cette deuxième prise il faut tout d'abord éliminer la silice. Une prise d'environ 20 mgr. est pesée avec précision, puis versée dans un creuset de platine. On humecte avec un demi- cm^3 d'eau plus 2 cm^3 d'acide fluorhydrique, on chauffe une demi-heure au bain-marie; on laisse refroidir, on ajoute 0,2 cm^3 d'acide sulfurique concentré, puis on chauffe au bain-marie jusqu'à constance de volume; on ajoute encore 1 cm^3 d'acide fluorhydrique; on replace sur le bain-marie jusqu'à disparition de l'odeur de cet acide. Ensuite on chauffe doucement sur le bloc d'aluminium pour faire partir l'acide sulfurique. Le résidu doit être repris par 1,5 cm^3 d'eau distillée, et reporté sur le bain-marie. Si le résidu ne se dissout pas dans l'eau (et c'est presque toujours le cas), il faut ajouter une goutte d'acide chlorhydrique et chauffer au bain-marie jusqu'à dissolution.

Précipitation des ions Al^{+++} et Fe^{+++} .

On transvase cette liqueur en aspirant par une baguette filtrante dans un creuset de porcelaine (taré avec la baguette filtrante); on ajoute à froid, goutte à goutte, de l'ammoniaque (1 : 3) jusqu'à début de précipitation. Avec une goutte d'acide chlorhydrique dilué on redissout ce trouble pour avoir le milieu indiqué pour la précipitation de l' Al^{+++} et du Fe^{+++} par l'*hydroxy-8-quinoléine*.

Préparation du réactif pour la précipitation du Fe^{+++} et de l' Al^{+++} .

On dissout 4 gr. d'*hydroxy-8-quinoléine* (= oxine) dans 8 gr. d'acide acétique glacial en chauffant doucement. On ajoute 88 gr. d'eau bouillante, puis on porte au bain-marie jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide homogène jaune. Pour la précipitation du Fe^{+++} et de l' Al^{+++} , il faut prendre 2 à 3 fois la quantité théorique de ce réactif. C'est ainsi qu'il faut compter 1,5 à 2,0 cm^3 de ce réactif pour 10 mgr. de substance.

Ayant une solution claire, c'est-à-dire faiblement chlorhydrique de 3 à 4 cm^3 , on ajoute la quantité nécessaire de réactif en agitant doucement; on chauffe au bain-marie (le creuset couvert!) pendant 5 minutes. Ensuite on ajoute 1 cm^3 d'acétate d'ammonium à 50% (ou un petit cristal de 0,01 gr.) et 5 gouttes d'ammoniaque à 10%.

On laisse encore 10 minutes sur le bain-marie, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque; dépôt 5 minutes; puis on filtre à travers une baguette en porcelaine qui a été tarée avec le creuset; on lave à l'eau chaude 5 à 6 fois, par petites portions, en remuant le précipité qui est volumineux et retient facilement des substances étrangères.

Les hydroxyquinolates d'aluminium et de fer doivent être séchés à l'étuve au moins pendant 1 heure à 120°. Malgré le séchage très soigné il est excessivement difficile d'obtenir un poids constant, le précipité étant assez volumineux. Nous avons préféré calciner ce précipité sec pour le transformer en oxyde d'aluminium et oxyde de fer. Au début, on chauffe avec une toute petite flamme qu'on augmente progressivement jusqu'au maximum (bec *Teclu*). On continue à calciner à cette température pendant une demi-heure. Il est entendu qu'après la calcination, le creuset de porcelaine doit se refroidir très lentement avant d'être pesé. On le pose d'abord 5 minutes sur un bloc en nickel, puis 5 minutes sur un autre bloc, 10 minutes dans le dessicateur et enfin 10 minutes dans la balance. Le creuset a été traité exactement de la même manière pour établir sa tare.

Dosage du Ca^{++} .

Après l'élimination du Fe^{+++} et de l' Al^{+++} (éventuellement du titane) par l'*hydroxy-8-quinoléine*, on évapore la liqueur à sec dans une capsule en verre „pyrex“. Pour détruire l'excès d'*hydroxyquinolate* ainsi que les sels ammoniacaux, on traite le résidu avec 2 cm^3 d'eau régale. La réaction est très vive au début, il faut couvrir avec un verre de montre et chauffer très doucement au bain-marie. Lorsque le dégagement de gaz est complètement terminé, on rince bien le verre de montre et on évapore à sec. Pour détruire les derniers restes de substance organique il vaut mieux transvaser dans un creuset de platine et calciner doucement pour obtenir un résidu blanc. On reprend celui-ci par quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué, on filtre et on transvase dans un petit becher.

taré, d'après *Emich*. La liqueur légèrement chlorhydrique ne doit pas dépasser 2 à 3 cm³. On chauffe à l'ébullition; on ajoute 0,5 cm³ d'acide oxalique à 3%, puis en agitant, goutte à goutte, de l'ammoniaque à 10% jusqu'à début d'opalescence. On introduit 1 goutte de rouge de méthyle, la solution doit être rouge (si non, ajouter 1 goutte d'acide chlorhydrique). On chauffe, la solution doit être rouge et transparente. Pour empêcher la précipitation du Mg⁺⁺, on dilue un peu (au maximum: deux fois le volume primitif); on verse quelques gouttes d'ammoniaque jusqu'au jaune clair. On laisse déposer le précipité d'oxalate de calcium une à deux heures; on filtre et lave d'abord à l'oxalate d'ammonium très dilué, ensuite à l'eau froide, par petites portions. Garder l'eau de lavage. On sèche à 110° dans l'étuve *Benedetti-Pichler* en aspirant l'air pendant une demi-heure. On pèse à la vingtième minute après avoir refroidi le becher. On obtient l'oxalate de calcium plus eau (C₂O₄Ca + H₂O).

Dosage du Mg⁺⁺.

Le filtrat ainsi que les eaux de lavage, après la séparation du Ca⁺⁺, doivent être gardés pour le dosage du Mg⁺⁺. On les évapore à sec, on traite avec 2 cm³ d'eau régale pour détruire l'acide oxalique; pendant ce temps, il faut couvrir la capsule (en verre „pyrex“), car la réaction est vive. Lorsque le dégagement de gaz nitreux est terminé, on rince le verre de montre, on évapore à sec pour chasser l'acide nitrique, puis on chauffe à l'étuve à 200° progressivement pour faire partir l'acide oxalique. On reprend le résidu avec 0,5 cm³ d'acide nitrique et chlorhydrique concentré (eau régale), on évapore encore une fois à sec, on reprend à l'eau plus une goutte d'acide chlorhydrique dilué. On transvase la liqueur dans un becher avec une baguette pesée: son volume ne doit pas dépasser 1 cm³.

Dans la liqueur presque neutre ou faiblement chlorhydrique, on introduit 0,2 cm³ de chlorure d'ammonium à 15% et 0,5 cm³ d'hydrogénophosphate disodique à 10%; on fait bouillir et on alcalinise par l'ammoniaque tout en agitant. On obtient ainsi un beau précipité cristallin de phosphate ammoniacal-magnésien (Mg·NH₄·PO₄·6 H₂O) qu'on laisse déposer une demi-heure; on filtre en aspirant à la baguette, on lave d'abord à l'ammoniaque, puis à l'alcool méthylique par petites portions. On sèche à la température de la chaînre, en aspirant doucement l'air jusqu'à ce qu'on obtienne le poids constant; on pèse le phosphate ammoniacal-magnésien (Mg·NH₄·PO₄·6 H₂O) (facteur pour l'oxyde de magnésium = 0,1643).

Nous avons fait une série de dosages pour vérifier cette méthode et nous avons obtenu des résultats satisfaisants. Il faut surtout éviter un trop grand volume de liquide avant la précipitation. Si tel est le cas, il est préférable d'évaporer.

3. Dosage des alcalis.

Une prise de 10—20 mgr. est introduite dans un creuset de platine. On ajoute 0,2 cm³ d'acide sulfurique concentré et 4 cm³ d'acide fluorhydrique; on chauffe d'abord au bain-marie, puis au bloc d'aluminium jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches. On ajoute encore 1 cm³ d'acide fluorhydrique et on évapore à sec. Le résidu est repris par 2 cm³ d'eau bidistillée chaude; on transvase, en filtrant, dans une grande capsule de platine contenant 0,15 gr. d'oxyde de calcium fraîchement préparé et 10 cm³ d'eau bidistillée. On évapore au bain-marie, de façon à concentrer au tiers du volume primitif; on filtre en aspirant le liquide à travers une baguette filtrante. On chauffe le filtrat et on précipite l'excès de Ca⁺⁺ par le carbonate d'ammonium. On filtre à nouveau et on recueille la liqueur dans une capsule de platine. On évapore à sec et on calcine doucement pour chasser les sels ammoniacaux. On reprend le résidu par quelques gouttes d'eau bidistillée et 1 goutte d'acide chlorhydrique; on précipite le reste du Ca⁺⁺ par l'oxalate d'ammonium. Il faut laisser déposer assez longtemps, car la quantité de Ca⁺⁺ encore présente est petite et ne précipite pas tout de suite.

Après 2 à 3 heures on filtre en recueillant le filtrat dans un creuset de platine. On évapore et on calcine sur le bloc d'aluminium pour faire partir les sels ammoniacaux.

On reprend le résidu par l'eau bidistillée chaude, on transvase en filtrant dans un creuset de platine taré et préalablement chauffé au four électrique à 750°. On ajoute 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique concentré; on évapore au bain-marie, puis au bloc d'aluminium. On calcine 1 heure à 700—750°. On pèse la somme des sulfates.

On dissout ensuite avec 2 à 3 cm³ d'eau bidistillée et on précipite le Na⁺ au moyen de la méthode au « triple acétate ». On laisse déposer 16 à 24 heures dans l'obscurité, on filtre sur un tube filtrant d'après *Pregl*; on lave d'abord avec le réactif, ensuite à l'alcool absolu jusqu'à ce que tout le précipité se trouve sur le tube filtrant; on sèche à 110° et pèse le précipité: NaMg(UO₂)₃·(C₂H₃O₂)₃·6 H₂O.

$$\begin{aligned} \text{Facteur pour Na}_2\text{O} &= 0,02071 \\ \text{Na}^+ &= 0,01536 \end{aligned}$$

Microdosage du Na⁺ à l'acétate triple d'après Hecht-Donau.

Préparation du réactif.

On fait une solution de 3,2 gr. d'acétate d'uranyle, 10 gr. d'acétate de magnésium, 2 cm³ d'acide acétique dilué dans 50 cm³ d'alcool et 30 cm³ d'eau; on chauffe le tout au bain-marie; on refroidit. Après avoir complété le volume à 100 cm³, on laisse déposer 48 heures; on filtre et on garde la solution dans un flacon brun, à l'obscurité. Le réactif, s'il devient vert au bout de quelque temps, est inutilisable; s'il se forme au fond du flacon un petit précipité, cela ne gêne pas; il faut seulement éviter de le prendre en utilisant une pipette.

La quantité nécessaire pour précipiter le Na⁺ est: par 1 mgr. de Na⁺, 12 cm³ de réactif et environ 6 cm³ d'eau. Nous avons obtenu les meilleurs résultats en prenant un peu plus d'eau que la moitié du volume de réactif, par exemple en prenant pour 1 mgr. de Na⁺ 12 cm³ de réactif et 8 cm³ d'eau bidistillée. Dans nos analyses de porcelaine nous avions 0,15 à 0,20 mgr. de Na⁺ pour une prise de 20 mgr. Nous prenions alors (pour avoir un excès suffisant) 4 à 5 cm³ de réactif et 3 cm³ d'eau.

A titre de conclusion, nous donnons les résultats des deux analyses que nous avons effectuées et qui concernent deux vases différents:

	Vase chinois A	Vase chinois B	Vase chinois A	Vase chinois B
SiO ₂ . . .	69,42%	69,30%	MgO . . .	0,89%
Al ₂ O ₃ . . .	22,84%	21,65%	K ₂ O . . .	3,25%
Fe ₂ O ₃ . . .	0,48%	1,42%	Na ₂ O . . .	1,91%
CaO . . .	1,25%	1,60%	Total	100,04%
				100,09%

Si nous comparons les rapports

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{R}_2\text{O}_3} \left(\frac{\text{silice}}{\text{oxydes de fer et d'aluminium}} \right)$$

nous trouvons la même valeur pour nos analyses et pour la pâte que l'un des documents de M. *Vuilleumier* attribue à la Manufacture Impériale chinoise. Par contre, pour le rapport:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{RO}}$$

dans lequel R peut être le calcium, le magnésium ou le potassium, nous trouvons un chiffre inférieur à celui du document indiqué plus

haut. Ceci s'explique parfaitement, la glaçure n'ayant pas pu être séparée de la pâte. Cette glaçure est beaucoup plus riche en calcium, donc il est normal que notre rapport soit inférieur.

En résumé, l'étude analytique de ces porcelaines montre qu'au point de vue chimique elles peuvent appartenir à la collection de la Manufacture Impériale « Ku Yüeh Hsüan » du « Pavillon de la Lune Antique ».

Genève, le 26 mai 1944.

Laboratoire de Chimie analytique et de Microchimie.

121. Bestimmung von Keto-Enol-Gleichgewichten in Wasser.

von G. Schwarzenbach und E. Felder.

(27. V. 44.)

Wir interessierten uns für die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes in wässriger Lösung¹⁾. Die Durchsicht der Literatur zeigt, dass wir hierüber sehr spärlich unterrichtet sind. Sorgfältige Messungen liegen nur für das Acetylaceton vor²⁾ und wir fanden dann, dass auch diese Werte einer erheblichen Korrektur bedürfen. Weil die Hin- und Herreaktion des desmotropen Gleichgewichtes der Säure-Basen-Katalyse unterliegen, stellt sich dieses in Wasser besonders schnell ein; das ist der Grund der besonderen Meßschwierigkeiten, denen man in diesem Lösungsmittel begegnet.

Von den verschiedenen zur Verfügung stehenden Methoden haben wir die bekannte Bromierung der Enolform nach K. H. Meyer³⁾ zur Grundlage unseres Verfahrens gemacht.

Leider kommt eine physikalische Bestimmungsmethode nicht in Betracht, da uns zuverlässige Angaben über die Refraktion⁴⁾ oder Lichtabsorption⁵⁾ der beiden Tautomeren fehlen. Wir wissen heute, dass es sehr gewagt ist, auf die Annahme zu bauen, dass Verbindungen ähnlicher Konstitution, z. B. die Enolform und der Enoläther, exakt dasselbe absorptive Verhalten zeigen werden⁶⁾. Über die Möglichkeit, mit Hilfe des Polarographen das Gleichgewicht zwischen dem Keton und der Enolform zu bestimmen, wissen wir nichts Zuverlässiges. Wahrscheinlich sind die diesbezüglichen Messungen⁷⁾, die an Hand der

¹⁾ Siehe nächstfolgende Arbeit.

²⁾ F. C. Nachod, Z. physikal. Ch. [A] **182**, 193 (1938).

³⁾ K. H. Meyer, A. **380**, 212 (1911).

⁴⁾ L. Knorr, B. **44**, 1138 (1911).

⁵⁾ A. Hantzsch, B. **43**, 3049 (1910).

⁶⁾ Z. B. H. Biltz, B. **72**, 809/10 (1939), bei der Kritik einer Arbeit von Fromherz, B. **71**, 1391 (1938).

⁷⁾ O. H. Müller und I. P. Baumberger, Am. Soc. **61**, 590 (1939). Über die Interpretation der mit Hilfe des Polarographen bei Ketonen erhaltenen Stromspannungskurven siehe auch: O. H. Müller, Am. Soc. **62**, 243 (1939); A. Winkel und G. Proske, B. **71**, 1785 (1938); G. Proske, „Die Chemie“ **56**, 24 (1939).