

Thiazol-5-carbonsäure, Thiazol-4-carbonsäure abnimmt. Die Geschwindigkeit ist in basischen Lösungsmitteln grösser als in sauren.

Im zweiten Teil werden die an Pyridin- und Thiazolcarbonsäuren gewonnenen experimentellen Ergebnisse im Sinne unserer Auffassung¹⁾ des Decarboxylierungsmechanismus diskutiert. Da diese Säuren in basischem Milieu leichter decarboxylieren als in saurem, wurde vermutet, dass sie nach dem unimolekularen Mechanismus zerfallen. Es konnte gezeigt werden, dass sich bei Annahme dieses Mechanismus die experimentellen Ergebnisse aus den Strukturen von Pyridin und Thiazol theoretisch begründen lassen.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

130. Une méthode colorimétrique pour le dosage de l'ion fluor en présence de phosphates

par D. Monnier, R. Vaucher et P. Wenger.

(24 III 48)

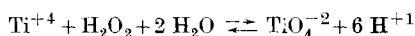
Introduction.

Il nous a été demandé à diverses reprises de faire des dosages de fluor dans des mélanges n'en renfermant que de très petites quantités. Le plus souvent, ce fluor était accompagné de phosphates.

Les méthodes ordinaires basées sur la distillation sont longues, délicates et ne présentent pas toujours une précision suffisante. D'autre part, elles exigent de très grandes précautions et ne peuvent être entreprises que par un chimiste qualifié. C'est pourquoi nous avons cherché à établir un procédé d'analyse, exempt de distillation préalable, pouvant s'effectuer même en présence de phosphates et dans un temps aussi court que possible. Parmi tous les réactifs susceptibles d'être utilisés, nous n'avons retenu que le trichlorure de titane. Ce dernier, en solution sulfurique suffisamment diluée, en présence d'eau oxygénée, prend une coloration jaune, coloration qui diminue en présence de fluor. Un collaborateur de notre Laboratoire, M. R. Piroué, a montré que ce phénomène n'est pas géné par la présence de phosphates, même en grand excès.

Principe de la méthode.

Le trichlorure de titane en solution sulfurique et en présence d'eau oxygénée est transformé en acide peroxytitanique selon l'équation réversible donnée dans la littérature:



Nous constatons que les conditions de p_H et de concentration de l'eau oxygénée doivent être exactement déterminées.

¹⁾ 3. Mitt., Helv. 31, 514 (1948).

En présence de l'ion fluor la coloration de la solution diminue par suite de la formation d'un complexe entre le fluor et le titane. Une explication plus complète du mécanisme de la réaction sera donnée dans une publication ultérieure.

Préparation du réactif et de la solution étalon.

Dans un ballon jaugé d'un litre, on introduit successivement 26,7 cm³ de trichlorure de titane en solution à 18%. On dilue avec un peu d'eau distillée bouillie. On ajoute ensuite 100 cm³ d'acide sulfurique concentré ($d = 1,84$) et 60 cm³ de perhydrol, puis on complète au volume de 1000 cm³ au moyen d'eau distillée bouillie. Afin de rendre les mesures de volume plus précises, cette solution est diluée 10 fois et constitue ainsi le réactif utilisé. Il peut être conservé plusieurs mois.

Pour la préparation de la solution étalon d'ion fluor, nous avons pris, après dessication, 1,947 gr. de fluorure d'ammonium que nous avons dissous dans l'eau distillée et portés au volume d'un litre. 10 cm³ de cette solution, étendue à 1000 cm³, nous donnent une liqueur titrant 0,01 mgr. d'ion fluor par centimètre-cube.

Etablissement de la courbe d'étalonnage.

Dans un ballon jaugé de 50 cm³, on introduit successivement 7,5 cm³ d'acide chlorhydrique 1,2-n. et 3 cm³ de réactif. On complète au trait de jauge à l'aide d'eau distillée, après avoir ajouté 1 cm³ de perhydrol. Une partie de cette solution (p_H voisin de 0,9) est alors placée dans une cuve de 4 cm. de longueur et on mesure la densité optique D au moyen de l'absorptiomètre «Spekker-Hilger» à cellules photoélectriques. Nous avons travaillé avec les filtres H 503 et Ilford 601, une lampe à filament de tungstène constituant la source lumineuse.

Les mêmes mesures sont répétées en ajoutant, avant de compléter au trait de jauge, des quantités croissantes de fluor provenant de la solution étalon. Les valeurs de D sont données dans le tableau suivant:

F ⁻ , en γ	0	10	20	30	40	50	60
D	0,593	0,584	0,575	0,567	0,560	0,553	0,546
F ⁻ , en γ	70	80	90	100	110	120	130
D	0,539	0,532	0,525	0,518	0,511	0,504	0,497
F ⁻ , en γ	140	150	160	170	180	190	200
D	0,490	0,483	0,476	0,470	0,465	0,462	0,460

Sensibilité et précision.

En traçant un graphique, on constate que la courbe des D suit la loi de *Lambert-Beer* pour les concentrations en fluor comprises entre 3,15 et $1,68 \times 10^{-5}$ ion-gramme par litre (soit entre 30 γ et 160 γ pour 50 cm³ de solution). La méthode n'est pas très sensible. Si on calcule le coefficient d'extinction moléculaire qui est une mesure de la sensibilité et dont la formule est:

$$\epsilon = \frac{D}{LC} \quad \begin{aligned} D &= \text{densité optique (lecture du tambour),} \\ L &= \text{longueur de la cuve en cm,} \\ C &= \text{concentration en ion-gramme par litre,} \end{aligned}$$

on trouve une valeur moyenne de 163.

On commet une erreur maximum de lecture du tambour de 0,003; cette erreur correspond à une différence de 4 à 5 γ de fluor. Dans la plupart des cas elle peut être réduite à 3 γ.

Application au dosage du fluor dans les dents.

Introduction.

Des travaux ont été entrepris pour déterminer l'action du fluor sur la carie dentaire. Il était nécessaire, pour pouvoir suivre ce phénomène, d'avoir une méthode rapide et suffisamment précise. C'est pourquoi nous avons essayé d'appliquer la méthode précédemment décrite, à ce genre d'analyse.

Mode opératoire.

La mise au point de cette méthode s'est révélée particulièrement difficile. Il fallait en effet trouver un moyen de dissoudre les matières inorganiques de la dent, qui permette d'obtenir une solution dans des limites de p_{H} assez restreintes. D'autre part, il n'a pas été possible d'utiliser l'acide nitrique et l'acide sulfurique.

On obtient des résultats tout à fait concordants en procédant de la manière suivante qu'il est nécessaire de suivre rigoureusement.

Nous avons préparé une solution d'acide chlorhydrique 1,2-n. en diluant 10 fois l'acide concentré de densité 1,19. Dans une éprouvette on introduit la quantité d'acide correspondant à la prise de matière dentaire (voir le tableau ci-dessous) et 3 cm³ de réactif.

Substance finement pulvérisée	Prise en grammes	cm ³ ClH/1,2-n.
émail	0,3	12
émail	0,1	9
émail	0,05	8,5
émail	0,01	8
dentine	0,3	10,5
dentine	0,1	8,5
dentine	0,05	8
dentine	0,01	8
dent entière	0,3	11,5
dent entière	0,1	9
dent entière	0,05	8,5
dent entière	0,01	8

Le contenu de l'éprouvette est ensuite versé dans un bêcher de 50 cm³ renfermant l'échantillon à analyser (0,3 à 0,01 gr.). On ajoute également dans ce récipient environ 10 cm³ d'eau de lavage de l'éprouvette. On laisse réagir à froid pendant 10 minutes au maximum en ayant soin d'agiter de temps en temps au moyen d'une baguette, puis on porte cette solution dans un ballon jaugé de 50 cm³, on complète au volume après avoir ajouté 1 cm³ de perhydrol (ceci afin d'éviter les réductions possibles dues à la matière organique). La solution est alors filtrée sur deux filtres ordinaires secs ce qui permet d'écartier le résidu organique non dissous, résidu dont le volume est négligeable. Avant d'effectuer la mesure colorimétrique il faut s'assurer de la parfaite limpidité du liquide. Le moindre trouble peut être cause d'importantes erreurs. En reportant la valeur de D sur la courbe, on obtient la concentration en fluor.

Exemple.

On prélève une prise de 0,3 gr. de dentine que l'on attaque par une solution contenant 10,5 cm³ d'acide chlorhydrique 1,2-n. et 3 cm³ de réactif. En suivant la méthode indiquée ci-dessus, la lecture du tambour nous donne 0,526, ce qui correspond à 88 γ de fluor pour une prise de 0,3 gr. soit $2,93 \times 10^{-2}\%$.

RÉSUMÉ.

Nous avons établi une méthode colorimétrique de dosage de l'ion fluor en présence de grandes quantités de phosphate. Le réactif utilisé est: une solution sulfurique de chlorure de titane(III) additionnée d'eau oxygénée. L'affaiblissement de la coloration jaune orange, due à l'action de l'ion fluor (complexe), est mesuré au colorimètre *Spekker-Hilger*.

Ce mémoire, qui ne comprend pas encore d'étude analytique complète, doit être considéré comme une prise de date.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique et
de Microchimie de l'Université.

131. Etudes sur les matières végétales volatiles LXIII¹⁾.Sur l'huile essentielle de *Micromeria abyssinica* (Hochst.) Benth.,
source de *d*-isomenthone

par Yves-René Naves.

(25 III 48)

Micromeria abyssinica (Hochst.) Benth. (= *Melissa abyssinica* Hochst.) (Labiée) est une herbe pérenne touffue, développant des tiges de 30 à 60 cm. de longueur porteuses de fleurs bleues²⁾; on la rencontre dans les clairières et sur les bordures sylvestres, en Ethiopie, entre 2100 mètres et 3300 mètres d'altitude, dans la Somalie et jusqu'au Natal où elle descend jusqu'à 1400 mètres³⁾. *Alfons Burger* l'a distillée pour nous dans la région d'Oldéani (Territoire du Tanganyika) et les sommités fleuries lui ont livré 1% d'une huile essentielle mobile et limpide à odeurs de menthone et de pulégone.

J'ai effectivement décelé dans l'échantillon examiné la présence de 42% environ de *d*-isomenthone et de 47 à 48% de pulégone. On isole aisément ces cétones par la distillation fractionnée et l'analyse

¹⁾ LXIIe communication: Helv. 31, 893 (1948).

²⁾ Il existe une variété à fleurs blanches: *forma alba* Gürke, moins répandue.

³⁾ *Engler*, Die Pflanzenwelt: Ost-Afrika, Part. C, p. 344, Berlin (1895); *Thiselton-Dyer*, Flora of tropical Africa, V, p. 453, Londres (1899).