

particulières en ce qui concerne la pression de l'ammoniac et l'humidité de l'air ambiant, conduit à l'obtention de paliers correspondant à divers composés amminés (1).

La comparaison des deux courbes montre que les différents complexes cupriques sont thermiquement plus stables que les composés cadmiques correspondants. Ce fait est en parfait accord avec ce que l'on sait de la stabilité de ces combinaisons en solution aqueuse. On constate, en outre, que le départ de l'eau s'effectue plus facilement que celui de l'ammoniac. Ce phénomène est général dans la chimie des complexes; la mobilité de l'eau est plus grande que celle de l'ammoniac.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Emploi, dans l'analyse titrimétrique, du stannochlorure de potassium dihydraté* Note de MM. T. KARANTASSIS et L. CAPATOS, présentée par M. G. Urbain.

Un grand nombre de substances ont été proposées pour titrer les solutions de permanganate de potassium ou les solutions d'iode. Malgré tous ces procédés, nous croyons pouvoir en présenter un nouveau, basé sur l'emploi du chlorostannite de potassium, qui permet de titrer aussi facilement les unes que les autres.

*Préparation et propriété du sel*  $[\text{SnCl}(\text{H}^2\text{O})^2]\text{K}^2$ , *stannodichlorotétrachlorure de potassium*. — Ce produit a été préparé par Rammelsberg et étudié en outre par Marignac et par G. M. Richardson (2).

Pour l'obtenir nous avons adopté le mode opératoire suivant : on dissout 14<sup>g</sup>,9 de chlorure stanneux dans de l'eau distillée et l'on acidule par l'acide chlorhydrique de manière à obtenir une solution limpide. On verse dans cette solution une solution concentrée de 15<sup>g</sup>,50 de chlorure de potassium. On chauffe pendant quelque temps au bain-marie. Le refroidissement doit être lent, sinon il se sépare, par brusque cristallisation, le sel à 1<sup>mol</sup> de H<sup>2</sup>O.

Il se forme de beaux cristaux blancs opaques en laissant reposer la solution.

On fait cristalliser à nouveau le sel dans l'acide chlorhydrique chaud. On essore et l'on sèche sur papier filtre.

(1) Il serait aisé de déterminer avec plus de précision les limites de ces paliers par la méthode proposée par l'un de nous (*Comptes rendus*, 181, 1925, p. 214).

(2) G. M. RICHARDSON, *Amer. chem. Journ.*, 14, 1892, p. 91.

particulières en ce qui concerne la pression de l'ammoniac et l'humidité de l'air ambiant, conduit à l'obtention de paliers correspondant à divers composés amminés (1).

La comparaison des deux courbes montre que les différents complexes cupriques sont thermiquement plus stables que les composés cadmiques correspondants. Ce fait est en parfait accord avec ce que l'on sait de la stabilité de ces combinaisons en solution aqueuse. On constate, en outre, que le départ de l'eau s'effectue plus facilement que celui de l'ammoniac. Ce phénomène est général dans la chimie des complexes; la mobilité de l'eau est plus grande que celle de l'ammoniac.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Emploi, dans l'analyse titrimétrique, du stannochlorure de potassium dihydraté* Note de MM. T. KARANTASSIS et L. CAPATOS, présentée par M. G. Urbain.

Un grand nombre de substances ont été proposées pour titrer les solutions de permanganate de potassium ou les solutions d'iode. Malgré tous ces procédés, nous croyons pouvoir en présenter un nouveau, basé sur l'emploi du chlorostannite de potassium, qui permet de titrer aussi facilement les unes que les autres.

*Préparation et propriété du sel*  $[\text{SnCl}(\text{H}^2\text{O})^2]\text{K}^2$ , *stannodichlorotétrachlorure de potassium*. — Ce produit a été préparé par Rammelsberg et étudié en outre par Marignac et par G. M. Richardson (2).

Pour l'obtenir nous avons adopté le mode opératoire suivant : on dissout 14<sup>g</sup>,9 de chlorure stanneux dans de l'eau distillée et l'on acidule par l'acide chlorhydrique de manière à obtenir une solution limpide. On verse dans cette solution une solution concentrée de 15<sup>g</sup>,50 de chlorure de potassium. On chauffe pendant quelque temps au bain-marie. Le refroidissement doit être lent, sinon il se sépare, par brusque cristallisation, le sel à 1<sup>mol</sup> de H<sup>2</sup>O.

Il se forme de beaux cristaux blancs opaques en laissant reposer la solution.

On fait cristalliser à nouveau le sel dans l'acide chlorhydrique chaud. On essore et l'on sèche sur papier filtre.

(1) Il serait aisé de déterminer avec plus de précision les limites de ces paliers par la méthode proposée par l'un de nous (*Comptes rendus*, 181, 1925, p. 214).

(2) G. M. RICHARDSON, *Amer. chem. Journ.*, 14, 1892, p. 91.

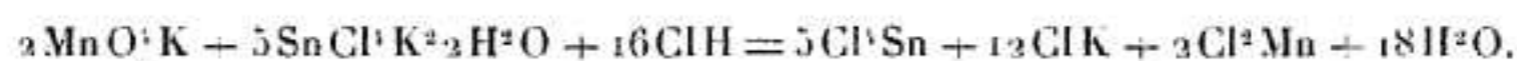
*Propriétés.* — Le sel obtenu est blanc, rhombique bipyramidal, il ne se dissout que lentement dans l'eau froide, mais plus rapidement dans l'acide chlorhydrique chaud.

Il n'est pas hygroscopique : 1<sup>g</sup>,9736 placés sur un verre de montre abandonné pendant 20 jours à l'air n'ont montré aucune variation de poids : trouvé 1<sup>g</sup>,974 et l'analyse a montré que la teneur en Sn n'avait pas varié.

L'eau de constitution ne commence à s'échapper que vers 100°. Pendant sa dissolution dans l'eau, ce sel s'oxyde immédiatement en présence de l'oxygène dissous dans l'eau; la solution se trouble alors rapidement par hydrolyse du sel stannique formé. Pour l'emploi analytique, on le dissoudra dans de l'eau saturée de gaz carbonique en présence d'une atmosphère de CO<sup>2</sup>; on arrive facilement à ce résultat en ajoutant 2<sup>g</sup> de bicarbonate de sodium à l'eau acidulée de ClH, avant d'y introduire le sel solide.

*Emploi du chlorostannite pour le dosage des solutions de MnO<sup>3</sup>K :*

0<sup>g</sup>,1837 de ce sel correspondent à 10<sup>cm<sup>3</sup></sup> de la solution décimale de MnO<sup>3</sup>K, ceci d'après l'équation suivante :



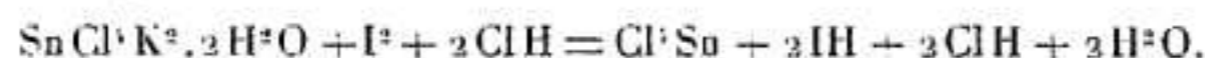
On pèse 0<sup>g</sup>,4 à 0<sup>g</sup>,5 du sel préparé comme ci-dessus. A 200<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'eau distillée on ajoute 2<sup>g</sup> de bicarbonate de sodium; on acidule par 20<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'acide chlorhydrique concentré. La prise d'essai est alors projetée dans le mélange. Dans la solution obtenue on verse la liqueur de MnO<sup>3</sup>K jusqu'à coloration rose.

On a déterminé le titre d'une solution de MnO<sup>3</sup>K comparativement avec le sel en question et avec les substances les plus fréquemment utilisées pour ce dosage.

| Sel employé.   | Titre de la solution de MnO <sup>3</sup> K. |
|--|---|
| Oxalate de sodium de Sørensen.....                                     | N × 0,10021                                 |
| Sel de Mohr pur.....   | N × 0,10029                                 |
| Fil de clavecin.....   | N × 0,10028                                 |
| SnCl <sup>4</sup> (H <sup>2</sup> O) <sup>2</sup> K <sup>2</sup> ..... | N × 0,10036                                 |

*Emploi du stannochlorure pour le titrage des solutions d'iode :*

0<sup>g</sup>,1873 correspondent à 10<sup>cm<sup>3</sup></sup> de solutions décimale d'iode :



A 200<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'eau distillée et bouillie on ajoute 2<sup>g</sup> de bicarbonate de sodium et l'on acidule par 20<sup>cm<sup>3</sup></sup> d'acide chlorhydrique concentré. Après addition d'empois d'amidon la prise d'essai est projetée dans le mélange, on laisse couler la solution d'iode jusqu'à coloration bleue.

*Variante.* — En opérant comme précédemment, dans une atmosphère d'anhydride