

Wenn es einmal gelingen wird, durch ein definiertes Enzym den Imidazolring des Histamins zu öffnen, dann wird es sich um einen Vorgang handeln, der nichts mit DDR. zu tun haben wird. Die einzige bisher bekannte Sprengung eines Imidazolringes durch ein wohlcharakterisiertes Ferment bleibt somit immer noch die Histidase-reaktion von *Edlbacher*¹⁾.

8. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Als Produkte der DDR. treten wahrscheinlich Aminoaldehyde auf.

2. *l*-Ephedrin wirkt auf die Diamin-oxydase als „competitive inhibitor“ ein. Diese Reaktion ist somit nicht spezifisch für die Monoamin-oxydase.

3. Curare beeinflusst erst in weit über den pharmakologisch wirksamen Mengen die Diamin-oxydase.

4. Es wird neues Material beigebracht, um zu beweisen, dass die Cyanidhemmung der Diamin-oxydase verschieden von den bisher bekannten zwei Arten der Einwirkung von Cyaniden auf Enzyme sei.

5. Die Diamin-oxydase wird in ein Apoferment und ein Coferment zerlegt. Das letztere scheint eine Flavingruppe zu besitzen.

6. Es wird die Frage der enzymatischen Oxydation der Produkte der DDR. diskutiert.

7. Rattenleber desaminiert oxydativ β -Alanin.

Wir danken Fr. *L. Huber* für wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Aus dem physiologisch-chemischen Institut
der Universität Basel.

2. Sur l'utilisation de la limite de perceptibilité d'une réaction qualitative pour le dosage approximatif d'un élément

par *G. Gutzeit*.

(13. XI. 39.)

On sait que la limite de perceptibilité d'une réaction donnée n'est pas un chiffre absolu, mais que cette valeur est soumise à des variations relativement considérables, d'une part suivant les conditions de l'expérience, et d'autre part selon l'observateur. Malgré ce facteur d'incertitude, il est possible d'utiliser ce « seuil » dans certains cas particuliers, pour déterminer la quantité approximative d'un élément présent dans un mélange ou dans une combinaison. D'un autre côté, une technique similaire permet d'établir si tel con-

¹⁾ *S. Edlbacher* und *M. Neber*, *Z. physiol. Ch.* **224**, 261 (1934).

stituant, par exemple d'un alliage, dont un excès aurait une influence pernicieuse sur les propriétés de ce dernier, s'y trouve dans une proportion dépassant les limites permises.

Il est évident que les réactions choisies doivent être aussi spécifiques que possible, et que leur sensibilité devra être adaptée au problème à résoudre. Les réactions les plus favorables pour un tel objet sont celles dites « à la touche »¹⁾, généralement exécutées sur papier filtre ou sur papier gélatine, suivant qu'il s'agit de la technique courante ou de la technique des empreintes.

Les trois exemples suivants, qui ont trouvé une application dans la pratique, permettront de saisir le principe de la méthode.

A. DÉTERMINATION DE LA TENEUR-LIMITE EN SOUFRE DE BAGUETTES POUR LA SOUDURE ÉLECTRIQUE.

Nous avons examiné un certain nombre de baguettes à souder qui nous avaient été confiées par la *S. A. des Ateliers de Sécheron*, à Genève. Parmi ceux-ci, 3 échantillons avaient donné à l'usage de mauvais résultats. Une analyse quantitative montrait que ces derniers étaient imputables à la teneur en soufre, qui dépassait dans les produits de qualité inférieure 0,08 %.

Nous donnons ci-dessous l'analyse de 4 de ces électrodes.

	No. 21—22 (\varnothing 8 mm)	No. 23 (\varnothing 10 mm)	No. 24 (\varnothing 3,8 mm)
Carbone	0,12	0,10	0,06
Silicium	0,012	—	—
Manganèse	0,60	0,40	0,34
Soufre	0,153	0,02	0,02
Phosphore	—	0,02	0,01

Les échantillons No. 21—22 étaient inutilisables.

Il s'agissait de mettre au point une méthode rapide permettant d'écartier les baguettes dont la teneur en soufre dépassait 0,05 à 0,07 %.

Après une étude du problème, nous avons trouvé que le réactif le plus approprié était une solution de chlorure antimonieux (SbCl_3), dans l'acide chlorhydrique concentré, diluée jusqu'à début d'hydrolyse, puis de nouveau additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à disparition du trouble, et contenant, comme réducteur, quelques cm^3 d'aldéhyde formique à 40 %.

¹⁾ Voir notamment les publications générales sur l'analyse à la touche, p. ex.: *G. Gutzeit*, *Helv.* **13**, 4 et 5 (1929); *F. Feigl*, *Qualit. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, Leipzig 1930 et 1934; *P. Wenger* et *G. Gutzeit*, *Manuel de Chimie analytique qualit. minér.*, 4me partie, Genève 1933; ainsi que les articles de la Revue „Mikrochemie“ (Vienne).

La méthode utilisée était celle des empreintes¹⁾. Un papier-gélatine (papier photographique, débarassé des sels d'argent) est plongé dans le réactif, puis essoré entre deux feuilles de papier filtre. Il est ensuite placé sur une section grossièrement polie de la baguette à examiner. On couvre de papier-filtre, puis d'une feuille de caoutchouc, et l'on charge le tout d'un poids de 1 kg. Il se produit une attaque du métal avec un dégagement d'hydrogène sulfuré. Ce dégagement est suffisant pour donner lieu à la formation de sulfure antimonieux orange, dans le cas où la teneur en soufre de l'échantillon dépasse 0,05 %. De cette façon, on se trouve en mesure d'établir rapidement si les baguettes à souder sont de mauvaise qualité, par l'obtention d'une réaction positive, c'est-à-dire d'une empreinte orange. Dans le cas contraire, on constatera seulement un faible jaunissement du papier.

B. DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN OR APPROXIMATIVE DES MINÉRAIS PAR LE PROCÉDÉ DE DILUTION.

Lors de la prospection systématique d'un terrain, en vue de localiser les dépôts aurifères, il peut être intéressant de disposer d'une méthode qui permette de donner des indications préliminaires sur la teneur des échantillons, avant d'effectuer l'analyse exacte de ceux-ci par le procédé classique (coupellation). Une telle technique acquiert toute sa valeur surtout dans le cas où la concentration mécanique (par lavage au pan ou même au sluice) est incapable de donner les renseignements demandés, soit que le métal précieux se trouve à l'état combiné, soit que sa dispersion est trop considérable.

Dans ce cas, au lieu de doser directement le métal précieux sur *toutes* les prises, travail long et coûteux, il est agréable de pouvoir se rendre compte approximativement des teneurs, pour écarter a priori les échantillons trop pauvres.

Le principe de la méthode est basé sur la dilution successive de la solution contenant l'ion or jusqu'au point où un volume déterminé de celle-ci ne donne plus de réaction. En d'autres termes, il s'agit d'atteindre et de dépasser la « limite de perceptibilité » d'une réaction déterminée, dans des conditions invariables. On sait d'ailleurs²⁾ qu'entre la limite de perceptibilité exprimée en gamma et la limite de dilution, existe la relation suivante:

$$\text{Limite de dilution: } 1: \frac{\text{Volume de liqueur (en cm}^3\text{)} \cdot 10^6}{\text{Limite de perceptibilité (en } \gamma \text{)}}$$

¹⁾ *M. Niessner*, Mikrochem. **8**, 121 (1930); **8**, 339 (1930); **12**, 1 (1932); *A. Glazunow*, C. R. des VIIIe, IXe et XIe Congrès de Ch. Ind. (1929); *G. Gutzeit*, *M. Gysin* et *R. Galopin*, Essais de détermination chimique indirecte des minerais en surface polie par l'application de la méthode à la touche, C. R. Soc. Phys. Hist. Nat. Genève, **50**, juillet 1933; *G. Gutzeit* et *R. Galopin*, Différenciation chimique par la méthode à la touche de quelques sulfosels voisins en surface polie, C. R. Soc. Phys. Hist. Nat. Genève, **51**, (1934); *R. Galopin*, Différenciation chimique des minéraux métalliques par la méthode des empreintes. Bull. suisse min. pétr., **16** (1936); *Th. Hiller*, Sur l'application de la méthode des empreintes à la détermination des minéraux opaques en section polie. Bull. suisse min. pétr., **17** (1937).

²⁾ *F. Feigl*, Mikrochemie **1**, 4 (1923); Z. Angew. Ch. **43**, 550 (1930); Qual. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1930, p. 4, 5 et 6.

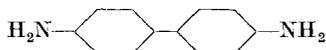
La difficulté fondamentale du problème envisagé réside dans le fait que les réactions classiques, qui pourraient permettre un dosage approximatif, sont insuffisamment sensibles, ce qui oblige l'analyste à partir d'échantillons d'un poids considérable (500 gr. ou davantage).

Par contre, nous connaissons certains réactifs organiques, utilisés dans l'analyse « à la touche » qui permettent d'atteindre des sensibilités beaucoup plus grandes, et amplement suffisantes pour le but proposé. Tel est le cas de la benzidine en solution acétique, dont la limite de perceptibilité et la spécificité conviennent tout particulièrement ici.

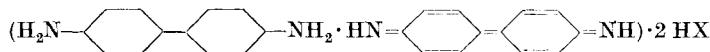
	Réaction obtenue à la limite de perceptibilité	Limite de perceptibilité		Limite de dilution
		en gr.	en γ	
Acétate de benzidine ¹⁾ ...	coloration bleue	0,000 000 02	0,02 γ (dans 0,01 cm ³)	1/50.000

La benzidine réagit, outre avec les ions de l'or trivalent, seulement avec les ions capables d'auto-oxydation, avec les peroxydes et les oxydants énergiques. (Elle n'est donc utilisable qu'en l'absence ou après élimination de ceux-ci). En outre, ce réactif présente un caractère colorimétrique.

La benzidine



est transformée par de nombreux oxydants, par les ions capables d'auto-oxydation, par certains cations au maximum et par les peroxydes, en un colorant merquinoïde, constituant un composé d'addition entre une molécule d'amine et une molécule d'imine, avec 2 équivalents acides, soit :



Cette réaction est commune aux composés suivants : bioxyde de plomb, hydroxyde thallique, sels auriques, bioxyde de manganèse en voie de formation, hydroxyde cérique, chromates, halogènes libres, peracides, eau oxygénée, etc. Toutefois, les *cations* perturbants ne donnent des réactions qu'après précipitation de leur hydroxyde par un alcali, et souvent après addition de réactifs oxydants. Seuls les peracides et les halogènes peuvent donc gêner la réaction de l'or. Celle-ci peut s'effectuer avantageusement sur papier filtre, selon le procédé « à la touche ». Dans ce cas, la limite de perceptibilité est de 0,02 γ Au ... (limite de dilution 1/50.000).

Ce réactif permet donc de déceler 0,000 000 02 gr. d'or dans 0,01 cm³ si la réaction est pratiquée selon les indications de *F. Feigl*²⁾.

Avant de passer à l'estimation proprement dite de la teneur, il faudra mettre en solution le métal précieux.

¹⁾ *N. A. Tananaeff et K. A. Dolgow, C. 1930, I. 2130.*

²⁾ *F. Feigl, Qualit. Analyse m. Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig (1930).*

L'attaque de minerai sera différente suivant l'état physique et chimique de l'or dans celui-ci. Il faudra distinguer deux modes, suivant que le minerai contient l'or libre à l'état d'extrême division, ou lié à des sulfures¹⁾. Dans tous les cas, l'échantillon devra être soumis, avant la dissolution, à un broyage aussi poussé que possible.

a) *Attaque d'un minerai contenant de l'or dans des sulfures (séléniures ou tellurures).*

50 gr. au plus du minerai sont grillés. Vers la fin de l'opération, la température est portée au rouge sombre pour décomposer le sulfate de fer qui passerait en solution. D'autre part, si le minerai est très riche en carbonate de calcium, il est également bon de le calciner faiblement, après le grillage, avec un peu de carbonate d'ammonium pour éviter une trop forte dissolution de la chaux²⁾.

Le minerai sera ensuite traité par l'eau de brome ou la teinture d'iode, comme indiqué ci-dessous.

b) *Attaque d'un minerai non-sulfuré contenant de l'or très divisé.*

50 gr. au plus du minerai sont placés dans un flacon en verre brun à large col, avec un volume d'eau de brome ou de teinture d'iode (7—10%) suffisant pour former une pulpe fluide. On agite de temps en temps. On laisse reposer une nuit dans l'obscurité. Le liquide est ensuite filtré, le résidu lavé avec une solution diluée de l'halogène utilisé, puis avec le dissolvant (eau ou alcool). Le filtrat est porté à l'ébullition pour chasser tout l'halogène volatil, et évaporé à sec au bain-marie. Le résidu est éventuellement traité par quelques gouttes d'acide sulfurique, jusqu'aux fumées blanches, puis lavé quantitativement avec de l'eau bouillante dans un petit ballon jaugé de 10 ou 20 cm³ ³⁾.

Cette méthode d'attaque par les halogènes libres est quantitative⁴⁾. Il se forme, avec l'or, des acides complexes de formule générale $H[AuX_4]$ où X représente un halogène, et dans lesquels l'or est au maximum d'oxydation. En outre, on dissout de cette façon une très faible quantité d'éléments étrangers. Quant à l'argent, il est directement éliminé comme bromure ou iodure.

La méthode proprement dite pour l'estimation de la teneur en or est basée sur la limite de perceptibilité de la réaction à la benzidine. Cette limite n'est pas absolue; aussi, le dosage ne peut-il être qu'approximatif. Toutefois, en observant strictement le mode d'opérer décrit, il est possible de parvenir à une précision suffisante.

c) *Méthode d'estimation de la teneur en or par dilution.*

La liqueur obtenue par l'une ou l'autre des attaques décrites est versée dans une microburette. On effectue tout d'abord un examen qualitatif préliminaire.

Dans ce but, on laisse étaler sur un papier filtre placé sur une plaque de porcelaine blanche une goutte de solution acétique de benzidine⁵⁾.

¹⁾ On a rarement l'occasion d'effectuer l'attaque d'échantillons présentant de l'or visible, car dans ce cas, la concentration au pan donnera des indications suffisantes sur la teneur.

²⁾ Skey, Chem. News, **22**, 245 (1870).

³⁾ Skey, Chem. News, **22**, 245 (1870).

⁴⁾ cf. A. Classen, Angew. Meth. der analyt. Chem., Bd. I. Braunschweig 1901, p. 242.

⁵⁾ 0,5 gr. de benzidine sont traités par 1 cm³ d'acide acétique glacial. On ajoute alors 14 cm³ d'acide acétique à 15% et l'on dissout à chaud.

Avant que la tâche ainsi obtenue ne soit complètement sèche, on y laisse tomber une microgoutte (0,02 cm³) de la solution à examiner. Une tache bleue décèle la présence de l'or.

Au cas d'un résultat positif, on prélève 1 cm³ de la solution examinée, en laissant couler cette quantité (de la microburette) dans un vase de 100 cm³ de contenance. Suivant l'intensité de la réaction qualitative, on dilue cette solution plus ou moins fortement avec de l'eau distillée contenue dans une burette ordinaire, et on répète l'essai sur papier-filtre imbibé de benzidine. On continue ainsi jusqu'à ce que la réaction cesse entièrement d'être visible. On note alors la dilution avant-dernière, ayant encore donné une coloration. Cet essai préliminaire sert d'orientation. Pour l'examen définitif, on procédera comme suit: Une feuille de papier-filtre (*Schleicher-Schüll* No. 601) est imbibée de solution acétique de benzidine, et placée humide sur une plaque de porcelaine blanche (glacée). On fera l'essai en laissant tomber une goutte calibrée de la solution (0,05 cm³) sur le papier, au moyen d'une pipette graduée.

On prélève un volume déterminé (5 ou 10 cm³) de la solution, et on dilue avec de l'eau selon les indications de l'essai d'orientation, de façon à se trouver dans la région de la perceptibilité limite. On effectue alors une première réaction à la touche. On ajoute 0,5 ou 1,0 cm³ d'eau, et on répète l'essai. On continue ainsi jusqu'à ce que la coloration bleue cesse d'être visible. En opérant exactement suivant cette technique, la limite de dilution se trouve à 1/250.000¹⁾, c'est-à-dire que la réaction cesse d'être visible si 1 cm³ d'une solution à 0,1 % d'or sous forme d'acide chloroaurique, bromoaurique ou iodoaurique est diluée à 250 cm³. Dans ces conditions, il est facile de calculer la teneur en or de la liqueur primitive, connaissant la dilution à laquelle la réaction a cessé d'être perceptible.

A titre d'exemple, admettons que nous ayons attaqué 50 gr. de minerai, et que le volume total de la liqueur initiale ait été de 10 cm³. Supposons qu'il nous a fallu ajouter 33 cm³ d'eau distillée aux 5 cm³ prélevés de la solution primitive, pour atteindre la limite de visibilité de la réaction. Nous avons donc un volume total de 38 cm³.

La limite de perceptibilité est atteinte pour une dilution de 1/250 000. Dans nos 38 cm³, il y a donc

$$\frac{1}{250\ 000} = \frac{X}{38}, \text{ d'où } X = \frac{38}{250\ 000} = 0,000\ 152 \text{ gr.}$$

Il y avait par conséquent dans notre liqueur primitive (10 cm³) le double de cette quantité, soit 0,00304 gr. (correspondant à la teneur des 50 gr. de minerai, ce qui représente 6,08 gr. à la tonne).

On voit que cette méthode permet de se rendre compte approximativement des teneurs en métal précieux d'un minerai inconnu, tout en utilisant des échantillons relativement petits.

Il est possible de résoudre, d'une manière similaire, un grand nombre de problèmes pratiques.

¹⁾ Cette limite de dilution correspond à une limite de perceptibilité de 0,2 γ dans 0,05 cm³ de solution.

C. DÉTERMINATION DE L'ORDRE DE GRANDEUR DES TENEURS DANS LES MINÉRAIS D'OR, PAR UTILISATION D'UNE SÉRIE DE RÉACTIFS.

Lorsqu'on dispose d'un certain nombre de réactifs à limites de perceptibilité croissantes, on peut également faire une estimation grossière des teneurs en effectuant ces diverses réactions sur un volume connu de la solution, obtenue à partir d'un poids déterminé de la substance primitive. A titre d'exemple d'une telle technique, et pour éviter d'exposer une nouvelle méthode d'attaque, restons-en au problème de l'or dans les minerais.

A côté des réducteurs quantitatifs tels que l'acide oxalique, l'acide citrique, le chlorhydrate d'hydroxylamine en milieu alcalin, le nitrite de potassium, etc., on peut établir une liste de réactifs de ce cation en fonction de leur limite de perceptibilité.

Réactifs ¹⁾	Réactions obtenues à la limite de perceptibilité	Limite de perceptibilité	
		en gr.	en γ
Sulfure d'ammonium . . .	coloration jaune foncée	0,003	3000
Acide hypophosphoreux .	faible coloration bleuâtre	0,0012	1200
Hydrogène sulfuré	coloration jaunâtre	0,000 12	120
Aldéhyde formique et potasse caust.	faible coloration violette	0,000 09	90
Nitrate mercurieux	coloration grisâtre	0,000 09	90
Sulfate ferreux	faible coloration bleuâtre	0,000 06	60
Eau oxygénée et potasse caust.	coloration rougeâtre avec reflets bleus	0,000 03	30
p-Diméthyl-amino-benzyl- dène-rhodanine ²⁾	coloration violette faible	0,000 000 1	0,1
Acétate de benzidine ³⁾ . .	coloration bleue	0,000 000 02	0,02

Pour effectuer l'estimation du minerai, on attaquera 50 gr. de celui-ci selon les indications de la p. 21, a) ou b). La liqueur obtenue sera évaporée jusqu'à un volume inférieur à 10 cm³, puis diluée exactement à 10 cm³. On utilisera chaque fois exactement 1 cm³, prélevé à la pipette, pour effectuer chacune des réactions dans un godet de porcelaine.

En admettant des teneurs variant de 150 gr./t jusqu'à 20 gr./t, on fera les observations consignées dans le tableau ci-dessous, qui permettront d'estimer grossièrement la richesse du minerai.

¹⁾ cf. A. Classen, loc. cit.

²⁾ H. Holzer, Mikrochemie **8**, 275 (1930).

³⁾ N. A. Tananaeff et K. A. Dolgou, loc. cit.

Teneur du minerai	gr. Au... dans 10 cm ³	gr. Au... dans 1 cm ³	Réactions observées
150 gr./t	0,0015	0,000 15	Réaction positive avec hydrogène sulfuré, réaction négative avec acide hypophosphoreux.
100 gr./t	0,001	0,000 1	Réaction positive avec aldéhyde formique alcaline, réaction négative avec hydrogène sulfuré.
90 gr./t	0,0009	0,000 09	Réaction positive avec sulfate ferreux. Réaction très faible avec aldéhyde formique alcaline. Réaction négative avec hydrogène sulfuré.
80 gr./t	0,0008	0,000 08	Réaction positive avec sulfate ferreux; réaction négative avec aldéhyde formique.
70 gr./t	0,0007	0,000 07	Réaction faiblement positive avec sulfate ferreux.
60 gr./t	0,0006	0,000 06	Réaction positive avec l'eau oxygénée alcaline; réaction très faible avec sulfate ferreux.
50 gr./t	0,0005	0,000 05	Réaction positive avec l'eau oxygénée alcaline; réaction négative avec sulfate ferreux.
40 gr./t	0,0004	0,000 04	Réaction faible avec l'eau oxygénée.
30 gr./t	0,0003	0,000 03	Réaction très faible avec l'eau oxygénée.
20 gr./t	0,0002	0,000 02	Réaction positive avec les réactifs organiques; pas de réaction avec l'eau oxygénée alcaline.

En faisant varier le poids de la prise, ainsi que le volume final de la solution examinée, on pourra étendre cette échelle.

Nombreux sont les ions pour lesquels nous possédons une série de réactifs à limites de perceptibilité différentes, et qui permettront d'appliquer une méthode similaire.

On voit donc qu'il est possible d'utiliser le seuil de sensibilité des réactifs pour obtenir une première appréciation grossière, mais très rapide, de la teneur d'un échantillon en un ion déterminé.

Laboratoire de Minéralogie de l'Université, et
Laboratoire d'Etudes minérales (privé), Genève.