

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 45. Mitteilung: W. KELLER-SCHIERLEIN, *Helv.* **46**, 1920 (1963).
 [2] E. GÄUMANN, R. HÜTTER, W. KELLER-SCHIERLEIN, L. NEIPP, V. PRELOG & H. ZÄHNER, *Helv.* **43**, 601 (1960).
 [3] W. KELLER-SCHIERLEIN & G. RONCARI, *Helv.* **45**, 138 (1962).
 [4] P. W. K. WOO, H. W. DION & Q. R. BARTZ, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3352 (1961).
 [5] P. W. K. WOO, H. W. DION & L. F. JOHNSON, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1066 (1962).
 [6] G. RONCARI & W. KELLER-SCHIERLEIN, in Vorbereitung.
 [7] Vgl. z. B. P. F. WILEY, K. GERZON, E. H. FLYNN, M. V. SIGAL, O. WEAVER, U. C. QUARCK, R. R. CHAUVETTE & R. MONAHAN, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 6062 (1957).
 [8] H. KILIANI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46**, 667 (1913); K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES & B. C. L. WEEDON, *J. chem. Soc.* **1946**, 39; R. G. CURTIS, I. HEILBRON, E. R. H. JONES & G. F. WOODS, *ibid.* **1953**, 457.
 [9] D. H. R. BARTON, C. J. W. BROOKS & J. S. FAWCETT, *J. chem. Soc.* **1954**, 2137.
 [10] H. GRISEBACH, W. HOFHEINZ & H. ACHENBACH, *Z. Naturforsch.* **17b**, 64 (1962); H. GRISEBACH, H. ACHENBACH & W. HOFHEINZ, *ibid.* **15b**, 560 (1960); J. W. CORCORAN, T. KANEDA & J. C. BUTTE, *Feder. Proc.* **19**, 227 (1960); A. J. BIRCH, E. PRIDE, R. W. RICKARDS, P. J. THOMSON, J. D. DUTCHER, D. PERLMAN & C. DJERASSI, *Chemistry & Ind.* **1960**, 1245.
 [11] H. GRISEBACH & H. ACHENBACH, *Z. Naturforsch.* **17b**, 6 (1962); *Tetrahedron Letters* **1962**, 569.
 [12] C. DJERASSI & J. A. ZDERIC, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 6390 (1956); C. DJERASSI & O. HALPERN, *Tetrahedron* **3**, 255 (1958).
 [13] R. ANLIKER & K. GUBLER, *HELV.* **40**, 119, 1768 (1957); H. BROCKMANN & R. OSTER, *Chem. Ber.* **90**, 605 (1957).
 [14] V. PRELOG, A. M. GOLD, G. TALBOT & A. ZAMOJSKI, *Helv.* **45**, 4 (1962).
 [15] F. A. HOCHSTEIN, H. ELS, W. D. CELMER, B. L. SHAPIRO & R. B. WOODWARD, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3225 (1960).
 [16] P. F. WILEY, R. GALE, C. W. PETTINGA & K. GERZON, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 6074 (1957); P. F. WILEY, M. V. SIGAL, O. WEAVER, R. MONAHAN & K. GERZON, *ibid.* **79**, 6070 (1957).

11. Méthode de dosage ampérométrique rapide de submicro-, micro- et macro-quantités de calcium et de magnésium en présence l'un de l'autre

par D. Monnier et A. Rouèche

(11 XI 63)

I. Introduction. – Le calcium et le magnésium font partie de nombreux systèmes enzymatiques fondamentaux, aussi un très grand nombre de méthodes ont elles été proposées pour leur dosage dans les milieux biologiques. Aucune n'est entièrement satisfaisante, c'est pourquoi nous nous proposons de déterminer ces éléments, en présence l'un de l'autre, par titrimétrie ampérométrique. Cette méthode directe est rapide, elle permet de doser le centième de microgramme de calcium en présence de grandes quantités de magnésium et inversement.

II. Bibliographie. – *Calcium et magnésium.* JANELLA [1]¹⁾ sépare le calcium du sérum par l'oxalate, et le magnésium comme PO_4MgNH_4 . HAMM [2] utilise un échangeur d'ions. PEKHTEREVA [3] dose la somme Ca + Mg par l'acide éthylènediamine-tétracétique (EDTA) puis sépare le calcium comme oxalate et dose le magnésium sur le filtrat. Quelques méthodes sans séparation ont été proposées. ABD. EL RAHEM [4] dose la somme Ca + Mg en présence de solochrome bleu, puis le cal-

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 111.

cium seul par le même réactif en présence de murexide. GJESSING [5] dose d'abord le calcium de la même façon, puis, sur la même solution, le Mg en présence de noir d'ériochrome T, après avoir bloqué la murexide par la glycine. Enfin HUNTER [6] dose la somme Ca + Mg d'une part et le Ca d'autre part par l'EDTA en présence de divers indicateurs métalliques.

III. Etude de la méthode. — *Principe:* Dans une même titration on dose successivement, en milieu alcalin, le calcium par l'acide éthylèneglycol-bis-(amino-2-éthyl-éther)-N, N'-tétracétique (EGTA ou Z⁻⁴), et le magnésium par l'acide éthylènediamine-tétracétique (EDTA ou Y⁻⁴). Le choix des complexons a été basé sur une étude préalable de leurs constantes acide-base, des constantes de stabilité des complexes qu'ils forment avec le calcium et le magnésium, et sur l'examen de leur comportement électrochimique.

L'EGTA convient pour le dosage du calcium, car le complexe qui prend naissance est plus stable que celui du magnésium:



De plus, au pH 9,5, la forme Z⁻⁴ domine, car les constantes de cet acide (déterminées par SCHWARZENBACH [7]) sont: $K_4 = 10^{-9,43}$, $K_3 = 10^{-8,85}$, $K_2 = 10^{-2,68}$, et $K_1 = 10^{-2}$.

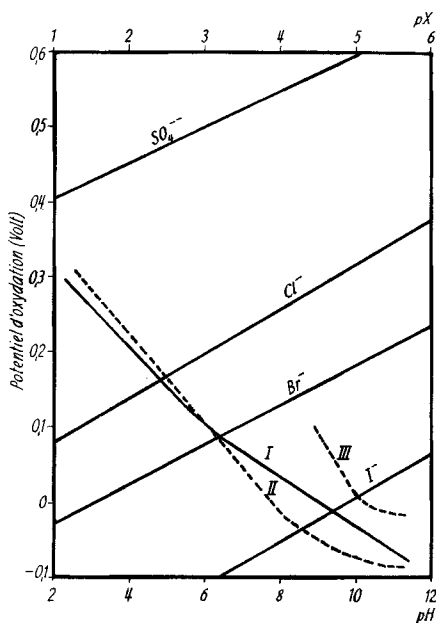


Fig. 1. Potentiels d'oxydation en fonction du pH et du pX

En fonction du pH :

Courbe I: potentiels d'oxydation du mercure en présence d'EDTA (10^{-2}M).

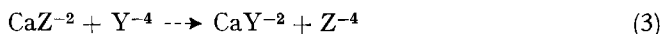
Courbe II: potentiels d'oxydation du mercure en présence d'EGTA ($3,3 \cdot 10^{-3}\text{M}$).

Courbe III: potentiels d'oxydation du mercure en présence de mono-éthanolamine ($3,33 \cdot 10^{-2}\text{M}$).

En fonction du pX :

Les courbes I⁻, Br⁻, Cl⁻ et SO₄²⁻ correspondent aux potentiels d'oxydation du mercure en présence des ions et en fonction de leur concentration (pX)

L'équilibre (1) est donc quantitativement déplacé vers la droite aux $\text{pH} \geq 9,5$. Pour éviter la précipitation des hydroxydes, la titration doit se faire entre les pH 9,5 et 11. La fin de la titration du calcium est mise en évidence par un dispositif ampérométrique approprié (voir plus loin); nous avons à cet instant en solution les ions CaZ^{-2} et Mg^{+2} . Désirant doser le calcium et le magnésium en une seule opération, sur une même solution et sans séparation, il nous fallait pour la seconde partie du dosage (détermination de Mg^{2+}) former un complexe tel que la réaction (3) ne se produise pas.



Notre choix s'est porté sur l'EDTA, car les constantes de stabilité des complexes sont $K_s^{\text{Ca}} = 10^{10,7}$ et $K_s^{\text{Mg}} = 10^{8,7}$. L'expérience montre en effet que, même en présence de très grandes quantités de calcium, l'équilibre (3) n'est pas déplacé vers la droite. La fin de la titration du magnésium est mise en évidence par le même dispositif ampérométrique.

Détermination des points équivalents: L'emploi d'indicateurs métalliques n'a pas donné de bons résultats. Par contre, la détermination du point final par ampérométrie

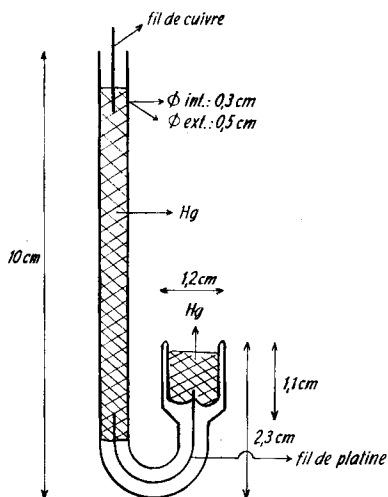


Fig. 2. Electrode indicatrice

est remarquable de précision et de sensibilité. Elle est basée sur la réaction électrochimique:

$\text{Hg} + \text{Z}^{-4}$ (ou Y^{-4}) \rightarrow HgZ^{-2} (ou HgY^{-2}) + $2e$, c'est-à-dire qu'en présence de complexon Z^{-4} (ou de Y^{-4}) le mercure est facilement oxydé en Hg^{+2} . Cette oxydation anodique a été étudiée par REILLEY [8] pour l'EDTA. Il a montré que les courbes potentiel-courant se déplacent vers les potentiels plus négatifs lorsque le pH de la solution augmente, comme le montre la figure 1, courbe I. Nous avons constaté que l'EGTA se comporte de façon très semblable. Les vagues d'oxydation, obtenues au polarographe, se déplacent aussi, lorsque le pH croît, vers les potentiels négatifs; les valeurs sont très voisines de celles de l'EDTA (fig. 1, courbe II).

Dispositif ampérométrique: On atteint le palier de la courbe de polarisation des deux complexants à 0,02 V déjà. Si on introduit dans la solution deux électrodes:

une électrode indicatrice proposée par REILLEY constituée d'une surface de mercure, que nous avons adaptée à notre méthode de dosage et dont nous donnons les dimensions dans la figure 2, et une électrode de calomel saturée, ECS (EA-447-Metrohm ou Radiometer K 120), et qu'on applique à ce dispositif un potentiel de 0,02 V environ, on observe le passage d'un courant lorsque la solution renferme un excès d'EGTA (fin de la titration du Ca) ou un excès d'EDTA (fin de la titration du Mg).

Réactifs utilisés: Solution tampon éthanolamine 10^{-1} M de pH = 10,5: on introduit 6,1 g d'éthanolamine dans un ballon jaugé de 1 l, on complète avec de l'eau bidistillée et on porte la solution au pH 10,5 par addition de quelques gouttes d'acide nitrique concentré.

Solution de calcium et de magnésium 10^{-1} M: on dissout 1,000 g de CaCO_3 et 0,843 g de MgCO_3 dans une quantité minimum d'acide chlorhydrique concentré, et on complète au litre.

Solution d'EGTA 10^{-2} M: on dissout 3,8036 g d'EGTA (forme acide) dans 10 ml NaOH 1N en chauffant légèrement, et on complète au litre avec de l'eau bidistillée.

Solution tampon citrate et tartrate: on dissout 1 g de citrate de sodium et 1 g de tartrate sodicopotassique dans 100 ml d'eau bidistillée. Cette solution sert à masquer le fer (III).

Solution tampon triéthanolamine 10^{-1} M: on introduit 14,9 g de triéthanolamine dans un ballon jaugé de 1 l et on complète avec de l'eau bidistillée.

Tous les réactifs utilisés sont des produits MERCK ou FLUKA *pro anal.*; les solutions sont conservées dans des flacons en polyéthylène. Les solutions d'EDTA et d'EGTA sont renouvelées chaque mois car leur titre diminue légèrement au cours du temps.

L'eau utilisée est traitée sur une résine échangeuse de cations (type DOWEX) puis bidistillée dans un appareil en quartz, type HERAEUS.

Le mercure est lavé par une solution HNO_3 1:1 puis distillé.

IV. Etude analytique. - a) *L'appareillage* est constitué d'un potentiomètre Methrom E 336 couplé avec un polariseur E 372, dispositif qui permet d'imposer d'une part la différence de potentiel désirée aux électrodes, et d'autre part de mesurer et d'enregistrer sur une feuille de papier millimétré le courant d'oxydation produit par l'excès de réactif. On obtient ainsi la courbe de titration (fig. 4: intensité du courant en fonction de la quantité du réactif ajouté) à partir de laquelle on peut déterminer la valeur du point final de chaque titration.

Pour celles-ci on utilise deux burettes à piston graduées au 1/100 de ml, contenant l'une la solution d'EGTA, l'autre celle d'EDTA. Les burettes sont successivement reliées au potentiomètre de telle sorte que le déplacement de leur piston soit solidaire du système d'enregistrement. Un agitateur électromagnétique assure l'homogénéité de la solution au cours de la titration. Un schéma simplifié est donné à la figure 3, le dispositif d'enregistrement étant remplacé par un galvanomètre et les microburettes à piston par des microburettes ordinaires.

b) *Sélectivité.* En ce qui concerne la détermination du point final, il est évident que toute substance susceptible de réagir sur l'électrode indicatrice au potentiel choisi (0,02 V) gêne le dosage.

Comme le montre la fig. 5, courbe IV, l'oxygène dissous n'est pas réduit. KERN [9] a montré que la demi-vague de l'oxygène ($E^{1/2}$) est comprise entre + 0,05 V (E. C. S.) et - 0,1 V (E. C. S.) quand le pH varie de 1 à 10,9.

D'autre part les tampons que nous utilisons favorisent, comme les complexants, l'oxydation anodique du mercure.

REILLEY [10] a étudié le comportement électrochimique du mercure en présence d'éthanolamine à diverses concentrations, au pH de 9,5.

Conc. (M)	10^{-1}	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}
E (ECS)	0,03	0,052	0,064	0,080

Pour fixer le potentiel ampérométrique, nous avons recherché l'effet du pH sur le potentiel d'oxydation du Hg en présence de la solution $0,33 \cdot 10^{-1}$ M d'éthanolamine que nous utilisons comme tampon (fig. 1, courbe III).

pH	9,5	10,5	11,2
E (ECS)	0,05	-0,01	-0,02

E (volt) sont les potentiels de début d'oxydation. Les tampons utilisés ne gênent donc pas.

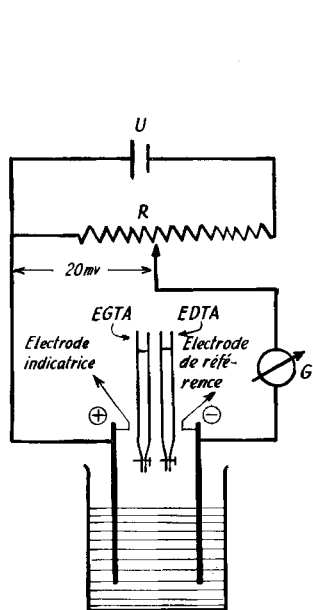


Fig. 3. Dispositif de dosage ampérométrique

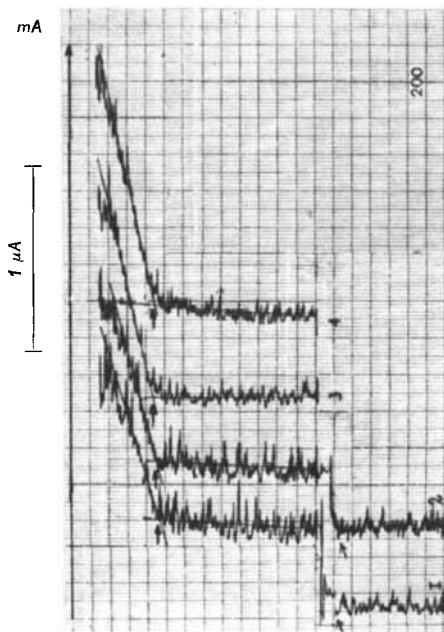


Fig. 4. Courbes de titration

Courbes 1 et 2: dosage simultané de Ca et Mg sur 10 ml d'une solution renfermant $|\text{Ca}^{+2}| = 30 \mu\text{g/ml}$ (titré par l'EGTA 10^{-2} M) et $|\text{Mg}^{+2}| = 0,81 \mu\text{g/ml}$ (titré par l'EDTA 10^{-3} M). Courbes 3 et 4: dosage du magnésium seul sur 30 ml de solution renfermant $|\text{Mg}^{+2}| = 0,81 \mu\text{g/ml}$.

De plus, nous remarquons sur les fig. 1 et 5 que certains ions donnent des vagues d'oxydation susceptibles de se superposer à la vague du mercure lorsque ce dernier est en présence d'EGTA ou d'EDTA. On constate en effet qu'au potentiel choisi pour le dosage ($E = 0,02$ V), le chlore s'oxyde si $|\text{Cl}^-| \geq 5 \cdot 10^{-1}$ M, le brome, pour $|\text{Br}^-| \geq 10^{-2}$ M, et l'iode, pour $|\text{I}^-| \geq 5 \cdot 10^{-6}$ M. Quant à SO_4^{--} il ne gêne pas, quelle que soit sa concentration.

Nous avons aussi recherché l'effet d'un certain nombre d'ions qui accompagnent souvent le calcium et le magnésium. Le Fe^{3+} ne gêne que si $|\text{Fe}^{3+}| \geq 670 \mu\text{g/ml}$;

on peut le masquer par une solution de citrate de potassium et de tartrate sodico-potassique à 1%. Les ions PO_4^{3-} ne gênent pas, du moins aux concentrations inférieures ou égales à $2 \times 10^{-2} \text{ M}$, et selon THOMAS [11], les ions Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} peuvent

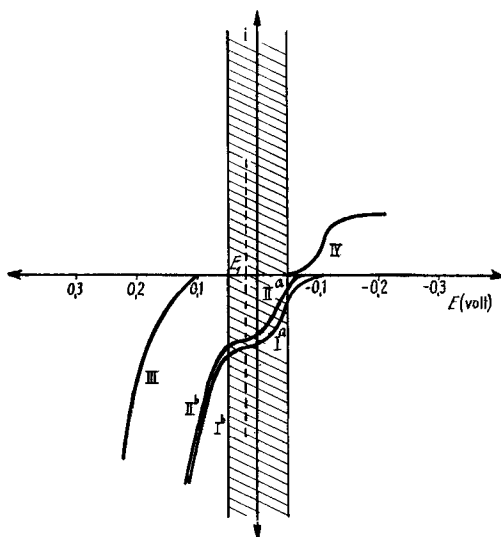


Fig. 5. Courbes de polarisation

Ia: vague d'oxydation du mercure en présence d'EGTA ($0,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

IIa: vague d'oxydation du mercure en présence d'EDTA ($0,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

Ib: courbe d'oxydation du mercure en présence d'EGTA ($0,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) et d'éthanolamine ($3,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

IIb: courbe d'oxydation du mercure en présence d'EDTA ($0,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) et d'éthanolamine ($3,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

III: courbe d'oxydation des ions $\text{Cl}^- 10^{-1} \text{ M}$.

IV: courbe de réduction de O_2 dissous en présence de tampon éthanolamine ($0,33 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, pH 10,5).

E_1 = potentiel ampérométrique appliqué entre les électrodes = 0,020 V

Zone hachurée: potentiels utilisables

être masqués par la triéthanolamine ($5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$) si leur concentration n'excède pas 3%. Quant à Al^{3+} il ne gêne pas jusqu'à $|\text{Al}^{3+}| \leq 0,3 \text{ mg/ml}$ s'il est en présence de triéthanolamine 10^{-1} M .

c) *Sensibilité.* Avec l'appareillage décrit p. 107 on peut doser jusqu'à $0,03 \mu\text{g/ml}$ de calcium ou de magnésium avec une erreur maximum de 3 à 5%. Dans les mélanges de ces deux éléments, on titre en une seule opération le calcium et le magnésium. Ce dernier peut encore être déterminé à la concentration de $0,1 \mu\text{g/ml}$ en présence de 1000 fois plus de calcium et l'erreur ne dépasse pas 7%.

d) *Exactitude et précision.* Comme le montrent les tableaux I et II, le coefficient d'exactitude, c'est-à-dire le nombre par lequel il faut multiplier le résultat obtenu pour corriger les erreurs systématiques est assez proche de l'unité. Il diminue lorsque la concentration des ions diminue, et varie aussi avec le rapport des concentrations. Quand à la précision, elle est donnée par l'écart standard et la limite de confiance est indiquée dans les colonnes 10 à 13 des tableaux I et II.

Tableau I. *Dosage du calcium et du magnésium en quantités variables*
Volume initial: 30 ml. Calcul d'erreur

	Solution $\mu\text{g/ml}$ (Molarité)	Quantités trouvées $\mu\text{g/ml}$	Er- reur %	Déviat. standard %	Limite de confiance %	Complexons $ Z^{-4} $ $ Y^{-4} $	Coefficient d'exac- titude
Ca ⁺² seul	40,00 10 ⁻³	40,27 (6 fois) 40,93 (2 fois) Moy. = 40,40	0,82	0,76	1,58	10 ⁻²	0,99
Ca ⁺² seul	0,400 10 ⁻⁵	0,402 0,429 0,416 0,422 0,409 0,429 Moy. = 0,422	2,38	2,14	5,13	10 ⁻⁴	0,95
Ca ⁺² seul	0,133 0,333 · 10 ⁻⁵	0,184 0,184 0,189 0,179 Moy. = 0,183	3,33	3,04	7,28	10 ⁻⁴	0,73
Ca ⁺² seul	0,033 0,873 · 10 ⁻⁶	0,056 0,049 0,049 0,056 Moy. = 0,053	12,16	7,38	17,70	10 ⁻⁴	0,63
Mg ⁺² seul	24,3 10 ⁻³	23,73 (5 fois) 24,13 (6 fois) Moy. = 23,95	0,83	0,88	2,09	10 ⁻²	1,01
Mg ⁺² seul	0,243 10 ⁻⁵	0,277 0,265 0,269 0,265 0,265 Moy. = 0,268	2,21	1,80	4,31	10 ⁻⁴	0,91
Mg ⁺² seul	0,023 0,833 · 10 ⁻⁵	0 285 0,281 0,289 0,273 Moy. = 0,275	4,65	4,16	9,97	10 ⁻⁴	0,88

V. Mode opératoire – On ajoute à la solution à doser (< 20 ml), renfermant entre 10⁻² et 10⁻⁵ M de Ca⁺² et Mg⁺², 10 ml d'une solution tampon d'éthanolamine 10⁻¹ M (pH = 10,5) et on complète à 30 ml avec de l'eau bidistillée. On introduit le dispositif ampérométrique (une électrode de mercure et une électrode de référence ECS) et on y applique une différence de potentiel de 0,02 V. Un agitateur électromagnétique assure un brassage effectif et sans à-coup de la solution. On titre au moyen d'une burette graduée au 1/100 de ml, le calcium par une solution d'EGTA dix fois plus concentrée que l'élément à doser. Lorsqu'on observe un brusque saut du courant, on arrête la titration aussi vite que possible (un excès de réactif nuit à la précision de la méthode). On titre alors le magnésium au moyen d'une solution d'EDTA. Un second saut de courant marque la fin de la titration. Le calcul se fait soit en mesurant les paliers des courbes courant/ml réactif, enregistrées ou construites point par point, soit par une lecture des burettes au moment où l'œil perçoit un saut de courant sur le galvanomètre.

VI. Applications. – L'appareillage que nous avons utilisé est assez perfectionné et coûteux; il nous a rendu de grands services pour la mise au point de la méthode, mais il peut être considérablement simplifié, comme nous le mentionnerons dans un prochain article à propos du dosage du calcium et du magnésium dans le sérum sanguin, dans l'urine, dans les eaux, dans les ciments et dans d'autres milieux.

Tableau II. Dosage du mélange calcium et magnésium en quantités variables. Volume initial: 30 ml

[Ca ⁺²] [Mg ⁺²] μg/ml	Solution (molarité)		Quantités trouvées μg/ml		Erreur %	Déviation standard %	Limite de confiance %	Complexons [M] [Z ⁻⁴] [Y ⁻⁴]	Coefficient d'exactitude
	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Mg ⁺²					
1	26,63 0,66·10 ⁻³	16,17 0,66·10 ⁻³	26,40 26,40 26,93 26,93	16,03 16,03 16,03 16,03	1,00	2,77	2,01	4,84	1,00
			26,40	15,70					1,00
			Moy. = 26,66	Moy. = 15,80					1,00
1	1,332 0,33·10 ⁻⁴	0,809 0,33·10 ⁻⁴	1,43 1,43 1,49 1,49	0,793 0,793 0,793 0,793	2,28	1,58	1,61	3,85	0,90
			1,43 1,43 1,43	0,770 0,770 0,770					0,90
			Moy. = 1,44	Moy. = 0,787					0,90
1	0,133 0,33·10 ⁻⁵	0,081 0,33·10 ⁻⁵	0,189 0,203 0,203	0,095 0,095 0,095	3,40	4,05	2,60	3,55	0,67
			0,194	0,104					0,82
			Moy. = 0,200	Moy. = 0,098					0,82
1/10	2,66 0,666·10 ⁻⁴	16,17 0,666·10 ⁻³	2,89 2,89 2,76 2,76	16,04 16,04 16,04 16,04	3,49	2,43	2,80	6,36	0,93
			2,89 2,96 2,84	16,85					0,99
			Moy. = 2,85	Moy. = 16,44					0,99
1/100	0,266 0,66·10 ⁻⁵	16,17 0,66·10 ⁻³	0,266 0,320 0,373	16,85 16,44 16,95	16,66	2,43	23,50	6,36	0,83
			0,320 0,266	16,44					0,99
			M = 0,320	Moy. = 16,60					0,80
10/1	66,5 1,66·10 ⁻³	4,03 1,66·10 ⁻⁴	68,27 68,50	3,88 3,88	1,16	11,68	0,70	11,1	1,25
			68,30 68,33 68,28 68,30	4,05 3,80 3,45 3,76					1,25
			Moy = 68,30	Moy = 3,79					1,09
100/1	133,2 0,33·10 ⁻²	0,809 0,33·10 ⁻⁴	138,0 138,0 138,9	0,875 0,915 0,878	2,23	9,98	0,37	5,84	0,96
			138,0	0,878					0,99
			Moy. = 138,40	Moy. = 0,850					0,99
1000/1	133,2 0,33·10 ⁻²	0,081 0,33·10 ⁻⁵	137,6 138,3 137,8	0,104 0,095 0,095	0,48	6,50	0,56	5,29	0,84
			137,8	0,091					0,84
			Moy. = 137,7	Moy. = 0,096					0,84

RÉSUMÉ

Une méthode de dosage ampérométrique du calcium et du magnésium, en présence l'un de l'autre, est proposée. Le calcium est titré par une solution d'EGTA, puis le magnésium, par une solution d'EDTA. Un circuit ampérométrique ($E = 0,02$ V) permet de déterminer les points équivalents, grâce au fait qu'un courant anodique provenant de l'oxydation du mercure se produit en présence d'un excès resp. d'EGTA et d'EDTA. Par cette méthode il est possible de doser avec une bonne précision jusqu'à $0,01 \mu\text{g/ml}$ de magnésium en présence de $0,01 \text{ mg/ml}$ de calcium et $0,01 \mu\text{g/ml}$ de calcium en présence de $0,01 \text{ mg/ml}$ de magnésium. Une étude statistique de la précision et de l'exactitude de la méthode pour diverses concentrations de ces éléments a été faite. La sélectivité de la méthode a été étudiée et des courbes de polarisation ont été établies. Cette méthode est applicable au dosage Ca-Mg dans le sérum, l'urine, les eaux et divers autres échantillons.

Laboratoires de chimie minérale et analytique
de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. JANELLA, *Biochim. appl.* 6, 187 (1959).
- [2] R. HAMM, *Mikrochim. Acta*, 1-3, 268 (1956).
- [3] S. I. PEKHTEREVA, *Lab. Delo* 6, 17 (1963); *Analyt. Abstr.* b8, 227 (1961).
- [4] A. A. ABD. EL RAHEM, *J. Pharm. Sci. Un. Ar. No. 1. Chem. Abstr.* 56, 7636a (1962).
- [5] L. R. GJESSING, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.* 11, 190 (1959).
- [6] G. HUNTER, *Analyst* 84, 24 (1959).
- [7] G. SCHWARZENBACH, *Die komplexometrische Titration*, F. Encke, Stuttgart, 1955.
- [8] CH. N. REILLEY & W. G. SCRIBNER *Analyt. Chemistry*, 28, 450 (1956).
- [9] D. KERN, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 4208 (1954).
- [10] R. T. CAMPBELL & CH. N. REILLEY, *Talanta* 9, 153 (1962).
- [11] REX, s. THOMAS, *Chemist-Analyst.* 52, 6 (1953).

12. Etudes sur les matières végétales volatiles CXCII [1]¹⁾

Sur la composition des huiles essentielles d'ylang-ylang

par Yves-René Naves et Pierre Ardizio

Dédié à Monsieur le Professeur DENYS MONNIER pour son soixantième anniversaire

(12 XI 63)

L'huile essentielle d'Ylang-ylang (*Cananga odorata* HOOK F. & THOMSON, Anonacée) produite à Madagascar, à Nossi-Bé et dans l'Archipel des Comores, est fractionnée au cours de la distillation, selon des normes généralement admises, en essences extra, première, deuxième et troisième. Ces essences ont été étudiées par GLICHITCH et l'un d'entre nous[2]. Elles renferment un grand nombre de constituants dont une trentaine sont connus. Les compositions des différents types d'essences sont caracté-

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 115.