

Dosage colorimétrique du chrome d'après la méthode au peroxyde d'argent et à la diphénylcarbazide

par Motoharu TANAKA

(Reçu le 22 Décembre, 1949)

En 1908, M. Moulin⁽¹⁾ a publié une méthode de dosage colorimétrique du chrome à l'aide du réactif organique diphénylcarbazide. Avant M. Moulin, M. Cazeneuve⁽²⁾ avait déjà indiqué l'utilisation possible de ce réactif. La diphénylcarbazide amène la coloration de l'acide

chromique en milieu acide, par conséquent il faut oxyder le chrome trivalent au chrome hexavalent. M. Moulin⁽³⁾ a employé l'ébullition par l'eau oxygénée en présence d'un excès de potasse et Willard et Young⁽⁴⁾ ont utilisé

(1) M. A. Moulin, *Bull. soc. chim., France*, (3), **31**, 295 (1908).

(2) P. Cazeneuve, *ibid.*, (3), **23**, 701 (1900).

(3) M. A. Moulin, *ibid.*, (3), **31**, 295 (1908).

(4) Willard et Young, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 769 (1928); Kolthoff et Sandell, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **2**, 140 (1930).

le persulfate d'ammonium ou le bromate de potassium, et l'adoption de la fusion avec le carbonate de soude permet d'oxyder le chrome dans l'analyse de la roche.⁽⁵⁾

Nous avons employé le réactif peroxyde d'argent en milieu d'acide sulfurique pour oxyder le chrome trivalent et cette méthode a fourni les résultats satisfaisants comme dans le cas du manganèse.⁽⁶⁾

La condition d'oxydation et de coloration

Nous avons préparé la solution à 1 mg. Cr/cc. en dissolvant le chromate de potassium (Merck, pro analysi), que nous avons réduit ensuite par le gaz d'acide sulfureux, dont l'excès a été complètement chassé par le gaz d'acide carbonique. Cette solution a été utilisée dans l'état de dilution jusqu'à 1 γ Cr/cc.

Pour oxyder le chrome on a employé ce qu'on appelle le peroxyde d'argent,⁽⁷⁾ que l'on peut facilement préparer par le moyen d'un mélange d'une solution de nitrate d'argent et de persulfate d'ammonium qui doit être agité. On a employé 0.10 à 0.15 g. de ce peroxyde d'argent en suspension dans l'eau à chaque dosage.

La concentration de l'acide sulfurique pour l'oxydation.—Les expériences ont été faites pour décider la concentration convenable pour arriver à l'oxydation du chrome par le peroxyde d'argent.

Table 1

Concentration moins de de l'acide sulfurique	1.5N	1.5N	3N	5N	8N
Cr employé, γ	{ La destruction de l'excès de peroxyde ne s'effectue que très lentement }	5.0 ₀	5.0 ₀	5.0 ₀	5.0 ₀
Cr trouvé, γ		4.9 ₆	5.0 ₀	4.9 ₉	3.3 ₅

La table 1 indique que la concentration convenable se trouve entre 1.5 N et 5 N d'acide sulfurique. Nous avons pris la concentration 1.5 N, en tenant compte de ce que la coloration par la diphenylcarbazide est plus stable dans un milieu faiblement acide que dans un milieu fortement acide.

La durée du chauffage.—On ajoute le peroxyde d'argent à une solution froide con-

(5) E. B. Sandell, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8, 336 (1936).

(6) Y. Murakami, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 22, 159 (1949).

(7) La contribution à l'étude de ce peroxyde d'argent sera publiée par le même auteur.

tenant le chrome trivalent et puis l'excès de ce réactif est éliminé par chauffage au bain-marie. La durée du chauffage produit les effets suivants:

Table 2

La durée du chauffage, minutes	2	5	10	30
Cr employé, γ	5.0 ₀	5.0 ₀	5.0 ₀	5.0 ₀
Cr trouvé, γ	5.0 ₀	5.0 ₂	4.9 ₇	3.7 ₂

Sans doute, on peut conclure que 2 minutes de chauffage suffisent et qu'il ne faut dépasser 10 minutes pour éviter la réduction du chromate déjà oxydé.

La stabilité de la couleur après la coloration.—Le chrome oxydé par le peroxyde d'argent se combine immédiatement avec le réactif diphenylcarbazide, mais ce composé n'est pas tout à fait stable. On dit que sa stabilité varie selon la concentration de l'acide, dont nous avons pris environ 0.3 N. Pour examiner cette stabilité nous avons répété nos observations en variant des intervalles. Voici les résultats:

Table 3

Le temps après la coloration, minutes	3	10	20	30	40
Cr employé, γ	5.0 ₀				
Cr trouvé, γ	5.0 ₃	4.9 ₂	4.9 ₁	5.0 ₁	6.0 ₃

Plus de 30 minutes après la coloration, une poudre brillante (dont la qualité n'est pas encore étudiée) apparaît parfois dans la solution colorée. Dans ce cas-là, le coefficient d'extinction obtenu devient d'un degré d'intensité supérieur à celui du chrome employé. Mais il n'y a aucune crainte de changement quand la comparaison est terminée dans les 30 minutes qui suivent la coloration.

La quantité du réactif diphenylcarbazide.—10 mg. de ce réactif est dissous dans un mélange de 2 cc. d'acétone et de 2 cc. d'eau. Cette solution est ajoutée dans une solution oxydée par le peroxyde d'argent. Les quantités différentes du réactif employé ne produisent aucun effet sur la coloration, comme la table 4 nous l'indique.

Table 4

La quantité de solution de la diphenylcarbazide, cc.	0.2	0.4	0.8	1.0
Cr employé, γ	5.0 ₀	5.0 ₀	5.0 ₀	5.0 ₀
Cr trouvé, γ	5.0 ₀	4.9 ₉	5.0 ₂	5.0 ₅

Le procédé recommandé

A 5 cc. de la solution à analyser contenant 1 cc. d'acide sulfurique (1:4), ajouter en agitant 0.10 à 0.15 g. de peroxyde d'argent, mettre la solution au bain-marie pendant environ 2 minutes jusqu'à la disparition du peroxyde d'argent pulvérisé et laisser reposer à la température ordinaire, ajouter de 0.2 cc. à 0.4 cc. de la solution de la diphenylcarbazide, diluer la solution à 25 cc. ou à 50 cc. au moyen d'eau distillée et comparer la coloration au bout de 10 minutes et pendant les 10 minutes suivantes, en employant le colorimètre de Duboscq ou le photomètre de Pulfrich.

La courbe d'étalon

Quand on examine au spectrophotomètre la coloration de la chrome-diphenylcarbazide, dont le maximum d'absorption se trouve au voisinage de 5500 Å,⁽⁸⁾ on peut dire qu'il suffit d'employer le filtre S. 55 du photomètre de Pulfrich pour ce dosage. Cette coloration obéit à la loi de Lambert-Beer entre les concentrations 0.02 p.p.m. et 1 p.p.m. du chrome. Nous avons obtenu les coefficients d'extinction à diverses concentrations du chrome et nous avons tracé la courbe d'étalon suivante:

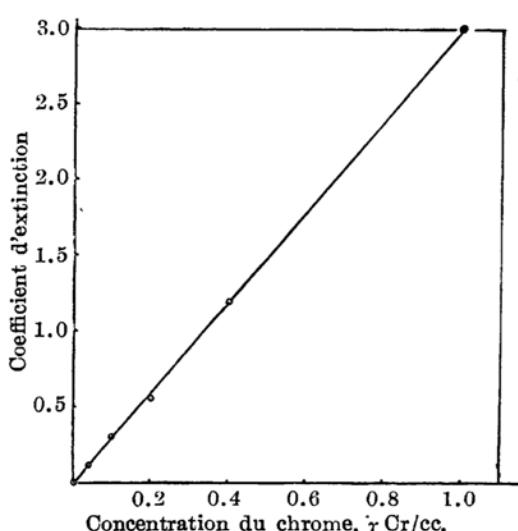


Fig. 1.—La courbe d'étalon. Filtre, S 55 ; Cuvette 50.00 mm.

La fonction entre les coefficients d'extinction et les concentrations du chrome est faite au moyen de la méthode des moindres carrés.

$$C = 1.672 E \text{ (γ Cr/cc., Cuvette 10 mm.)},$$

où C est la concentration du chrome et E le coefficient d'extinction.

La reproductibilité de cette méthode

A diverses concentrations nous avons répété quelques expériences et étudié la reproductibilité de cette méthode.

Table 5

La concentration du chrome	Cr employé, γ	Cr trouvé, γ	Ecart absolu, γ
0.08 p.p.m.	2.0 ₀	2.0 ₂	+ 0.0 ₂
"	"	2.0 ₅	+ 0.0 ₅
"	"	1.9 ₉	- 0.0 ₁
0.2 p.p.m.	5.0 ₀	4.9 ₆	- 0.0 ₄
"	"	5.0 ₀	0.0 ₀
"	"	5.0 ₂	+ 0.0 ₂
0.4 p.p.m.	10.0 ₀	10.0 ₉	+ 0.0 ₉
"	"	9.9 ₈	- 0.0 ₂
"	"	10.0 ₃	+ 0.0 ₃
1 p.p.m.	25.0 ₀	24.9 ₂	- 0.0 ₈
"	"	24.8 ₁	- 0.1 ₉
"	"	25.0 ₉	+ 0.0 ₉

La table 5 nous montre que nous pouvons déterminer la teneur du chrome avec une précision fort satisfaisante.

Influences des éléments étrangers

Les métaux comme cuivre, nickel, cobalt, mercure, cadmium, magnésium, qui produisent leur complexe coloré avec la diphenylcarbazide en milieu alcalin ou neutre, ne troubent pas ce procédé que l'on effectue dans le milieu acide.

La coloration du chrome par diphenylcarbazide est affaiblie par l'excès d'acide phosphorique ou de fluorure de sodium ajouté pour éliminer la couleur du fer. La coloration due au fer de l'ordre de 1 mg. peut être éliminée par l'addition de 0.2 cc. d'acide phosphorique ou de 30 mg. de fluorure de sodium, lesquels ne troubent pas le dosage.

On dit que la coloration due au molybdène s'affaiblit par l'addition d'acide oxalique.⁽⁸⁾ Néanmoins, l'affaiblissement de la coloration du chrome est causé aussi par l'acide oxalique ajouté. Donc on ne peut éliminer la coloration due aux complexes, vanadium- et molybdène-diphenylcarbazide, qui sont très stables dans le milieu acide. Mais le molybdène de moins de 4 mg. et le vanadium de moins de 8 γ dans 25 cc. ne gênent pas ce dosage.

Les métaux comme fer, vanadium, et manganèse, qui sont en même temps oxydés par le peroxyde d'argent et qui produisent leur

(8) D. Brard, *Ann. chim. anal. chim. appl.*, **17**, 201 (1935).

composé coloré avec le réactif diphénylcarbazide, peuvent être séparés du chrome en utilisant de l'eau oxygénée et de la soude caustique. D'abord, on emploie l'excès de soude qui est neutralisé par l'acide sulfurique étendu jusqu'à pH 7.2. On peut séparer le chrome quantitativement du fer, du vanadium et du manganèse par deux ou trois précipitations. On utilise tout le filtrat pour l'analyse du chrome. La moitié du chrome dans le filtrat se trouve à l'état de hexavalent, mais l'oxydation par le peroxyde d'argent est nécessaire pour obtenir un résultat précis.

Résultats de l'application aux échantillons naturels

L'échantillon ayant été décomposé par un certain acide, le chrome est précipité avec le fer par l'ammoniaque. Cette précipitation est dissoute dans l'acide sulfurique étendu et le chrome est séparé comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous:

Table 6

Echantillon	Cr ₂ O ₃ %
1) Jarosite	5.8 × 10 ⁻³
2) 1) + 7.3 × 10 ⁻³ % Cr ₂ O ₃	12.9 × 10 ⁻³ { calc. 13.1 × 10 ⁻³
3) Pyrolusite (a)	0.5 × 10 ⁻³
4) " (b)	0.0 × 10 ⁻³
5) Basalte olivinique	19.4 × 10 ⁻³
6) Obsidienne dacitique à hyperthène	0.7 × 10 ⁻³
7) Basalte nephélinique	18.5 × 10 ⁻³
8) <i>Opuntia Ficus-indica</i> Mill.	0.0 × 10 ⁻³

Résumé

1. Nous proposons d'employer comme oxydant, qu'on appelle le peroxyde d'argent, pour oxyder le chrome que l'on détermine au moyen de la diphénylcarbazide. L'oxydation dans le milieu acide par le peroxyde d'argent s'effectue avec succès.

2. Nous avons fait des recherches sur l'influence des divers ions susceptibles de réagir avec la diphénylcarbazide et l'influence de ceux qui sont oxydés par le peroxyde d'argent.

3. Les résultats de l'analyse des minéraux, des roches et des plantes ont été donnés.

4. On peut appliquer cette méthode aux échantillons naturels très facilement et très simplement sans recourir à la fusion du carbonate de soude.

5. La déstruction complète de l'excès de l'oxydant et l'oxydation complète dans le milieu acide sont les points forts de cette méthode.

Qu'il soit permis à l'auteur, en terminant ce compte-rendu, de rendre un témoignage tout particulier de reconnaissance à ses maîtres M. Prof. Kenjiro Kimura, professeur à l'Université de Tokio et M. Kazuo Kuroda, professeur-adjoint à l'Université de Tokio, qui se sont donné tant de peine pour leur instruction, et à M. Yukio Murakami qui l'a aidé beaucoup par ses conseils très précieux et très utiles.

*Institut de chimie, Faculté des sciences,
Université de Tokyo, Tokyo*