

Dosage volumétrique du manganèse et du chrome par le péroxyde d'argent

(Reçu le 18 Novembre, 1952)

Par Motoharu TANAKA

Introduction

Le péroxyde d'argent est un oxydant énergique qui a déjà donné des résultats satisfaisants dans le dosage colorimétrique du manganèse⁽¹⁾ et du chrome⁽²⁾ et dans le dosage volumétrique du cérium.⁽³⁾ Ce réactif pourra trouver d'autres applications dans la chimie analytique. Nous présentons l'utilisation possible de ce réactif dans le dosage volumétrique du manganèse et du chrome.

Manganèse⁽⁴⁾

Jusqu'à présent on a employé généralement les trois méthodes suivantes pour le dosage volumétrique du manganèse:

1°)⁽⁵⁾ Titrage du permanganate qu'on obtient par l'oxydation d'ion manganéux à l'aide d'un oxydant quelconque.

2°)⁽⁶⁾ Titrage direct de l'ion manganéux par une solution titrée de permanganate.

3°)⁽⁷⁾ Titrage de l'excès de fer ferreux en traitant le b oxyde de manganèse par une solution titrée de permanganate.

Parmi les trois, la première méthode est la plus ordinaire, et on y emploie divers oxydants comme le persulfate d'ammonium, le bismuthate de sodium et le péroxyde de plomb.

Pour ces deux derniers, il faut filtrer l'excès de l'oxydant après oxydation. Quant au persulfate, l'inhabilité peut provoquer la destruc-

tion du permanganate formé dans l'ébullition qui est faite pour éliminer l'excès de l'oxydant. De plus, quand on se sert d'acide arséneux pour le titrage direct du permanganate, on observe parfois au terme de la réaction la recoloration due à la destruction incomplète de l'excès de persulfate.

Les résultats suivants ont prouvé que le péroxyde d'argent est applicable au dosage volumétrique du manganèse avec succès.

Réactifs nécessaires

1°) Péroxyde d'argent (en suspension dans l'eau distillée).

2°) Acide sulfurique (1:1).

3°) Solution titrée de permanganate de potassium.

4°) Solution titrée d'oxalate de sodium.

Mode opératoire

A la solution normale d'acide sulfurique qui contient moins de 2 mg. de manganèse,⁽⁸⁾ ajouter en agitant du péroxyde d'argent. Après oxydation complète, ajouter de l'acide sulfurique jusqu'à 3N, chauffer sur le bain-marie pendant 2 minutes pour détruire l'excès d'oxydant. Traiter la solution obtenue avec une quantité connue d'une solution centinormale d'oxalate de sodium, dont l'excès sera titré à l'aide d'une solution centinormale de permanganate.

Exactitude de la méthode

Nous avons répété les titrages sur diverses quantités de manganèse. Les expériences nous révèlent que l'on peut estimer la teneur en manganèse avec un écart absolu inférieur à 0,003 mg. Le tableau 1 reproduit les résultats.

Exemples d'analyse

L'analyse de divers aciers nous permet d'établir le tableau 2. L'emploi des deux méthodes ne garantit pas toujours des résultats identiques. Mais l'inspection précise a prouvé qu'il y a, dans le procédé par le persulfate, un certain point difficile, qui nous amène souvent

(1) Y. Murakami, Ce Bulletin, **22**, 159 (1949); M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. sect.*, **72**, 29 (1960).

(2) M. Tanaka, Ce Bulletin, **23**, 165 (1950).

(3) K. Kimura et Y. Murakami, *Mikrochemie*, **36**, 727 (1960).

(4) Ce rapport a été présenté au "Symposium" de la chimie analytique de la Société chimique du Japon ayant lieu à Sendai, le mois de Nov. 1951.

(5) H. D. Hillson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **16**, 560 (1944). H. Marshal, *Chem. News*, **83**, 76 (1901). Fred. C. T. Daniels, *Ind. Eng. Chem.*, **6**, 658 (1914). Z. S. Moukhina et N. V. Zolotareva, *Zab. Lab.*, **3**, 881 (1934); *Ann. chim. analyt. chim. appl.* (3) **17**, 216 (1935).

(6) Luciano Barzaghi, *Anais. assoc. quim. Brasil*, **2**, 187 (1943); *C. A.*, **38**, 4214 (1944); M. Marqueyrol et L. Toquet, *Ann. chim. analyt. chim. appl.*, (2), **9**, 289, 324 (1927); J. Pattinson, *J. Chem. Soc.*, **35**, 365 (1879); J. Majdel, *Z. Anal. Chem.*, **81**, 14 (1930).

(7) P. Nicolardot et al., *Compt. rend.*, **170**, 808 (1920).

(8) Il est nécessaire que la concentration de manganèse soit inférieure à 0,05 mg. par centimètre cube. La présence du phosphate favorise l'oxydation du manganèse et en même temps élimine la teinte jaune du fer.

Tableau 1
Exactitude de la méthode (Manganèse)

Mn présent (mg.)	Mn trouvé (mg.)	Ecart absolu (mg.)	Erreurs relative (%)
0.081	0.081	0	0
"	0.080	-0.001	-1.3
"	0.082	+0.001	+1.3
0.402	0.404	+0.002	+0.5
"	0.405	+0.003	+0.7
"	0.403	+0.001	+0.3
0.558	0.557	-0.001	-0.2
0.810	0.810	0	0
"	0.812	+0.002	+0.3
"	0.810	0	0
1.620	1.620	0	0
"	1.618	-0.002	-0.1
"	1.618	-0.002	-0.1

Tableau 2
Exemples d'analyse (I)
Mn trouvé (%)

Echantillon	Méthode du persulfate	Méthode du péroxyde d'argent	Remarque
Acier à la silice	0.79 ^{a)}	0.787	Cr 0.07%
Acier au tungstène	0.50 ^{b)}	0.498	Cr 0.09%
Acier	0.17 ^{a)}	0.171	
Acier	0.47 ^{a)}	0.503	
		0.502	
Acier au chrome et manganèse	9.66 ^{a)}	9.48	Cr 18.06%
		9.48	
		9.45	
Acier rapide ^{c)}	0.078	0.0780	Cr 3.87%
Acier au nickel et chrome ^{c)}	0.45	0.454	Cr 0.78%
Gueuse ^{c)}	0.77	0.776	

a) Résultats obtenus à la Faculté des sciences mécaniques, Université de Nagoya.

b) Résultat obtenu à Daido-Seikō Co.

c) Echantillon d'échantillon du Japon. Les résultats de l'analyse donnés dans la première colonne sont donc les moyennes de plusieurs valeurs.

à un mauvais résultat, tandis que notre méthode par le péroxyde d'argent facilement donne les meilleurs résultats.

Influences des divers éléments

Parmi les éléments qui peuvent exister dans les échantillons ordinaires, seule une grande quantité de chrome fait obstacle à la méthode du péroxyde d'argent en rendant difficile la perception du terme du titrage. Mais on peut facilement séparer la plupart du chrome d'avec le fer et le manganèse en employant le péroxyde de sodium ou l'eau oxygénée et la soude caustique. L'emploi de l'oxalate tolère la présence d'une petite quantité de chrome.

On peut facilement neutraliser la gêne du

chloride par addition simple de l'ion mercurique.⁽⁹⁾

Chrome⁽¹⁰⁾

Il y a beaucoup de chimistes qui ont essayé le dosage volumétrique et colorimétrique du chrome en se basant sur le fait qu'on peut oxyder le chrome trivalent en hexavalent. L'oxydation du chrome peut être faite dans le milieu alcalin et dans le milieu acide. Pour cette dernière voie d'analyse on emploie divers oxydants énergiques (bromate de potassium,⁽¹¹⁾ chlorate de potassium,⁽¹²⁾ permanganate de potassium,⁽¹³⁾ persulfate de potassium en présence de nitrate d'argent,⁽¹⁴⁾ et acide perchlorique⁽¹⁵⁾ etc.). Mais on y rencontre souvent les difficultés, par exemple nécessité de filtration ou de destruction ennuyeuse de l'excès de l'oxydant.

P. F. Urone et H. K. Anders⁽¹⁶⁾ se sont servis avec succès le bismuthate de sodium dans le dosage colorimétrique de cet élément.

Le péroxyde d'argent a pu trouver une nouvelle application, comme on le verra, dans le dosage volumétrique du chrome. Les résultats obtenus ont été satisfaisants comme dans le cas du dosage volumétrique du manganèse.

Réactifs nécessaires

Acide sulfurique (1:1).

Acide phosphorique à 85%.

Péroxyde d'argent en suspension dans l'eau distillée.

Solution titrée de sulfate ferreux.

Solution titrée de permanganate de potassium.

Solution titrée d'oxalate de sodium.

Mode opératoire

On ajoute du péroxyde d'argent à la solution d'acide sulfurique (environ 1N) contenant le chrome (moins de 2 mg.). On la chauffe sur le bain-marie bouillant pendant deux minutes pour éliminer l'excès du péroxyde. Quand une grande quantité de fer existe, il faut décolorer

(9) M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Japan. Pure chem. sect.*, **72**, 136 (1950).

(10) Ce rapport a été déjà présenté à l'assemblée annuelle de la Société analytico-chimique du Japon, à Kyoto, au mois d'Octobre, 1952.

(11) I. M. Kolthoff et E. B. Sandell, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **2**, 140 (1930).

(12) F. H. Storer, *Amer. J. Science*, (2), **45**, 190 (1868).

(13) W. W. Scott, *Standard Methods of Chemical Analysis*, 5th Ed., 495 (1939).

(14) H. Pinsl, *Archiv f. Eisenhüttenwesen*, **10**, 139 (1936). Fred. C. T. Daniel, op. cit. Willard et Young, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 769 (1928).

(15) L. Bertiaux, R. Chataigner et al., *Chim. anal.*, **33**, 129 (1951); S. Schuldiner et F. B. Clardy, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 728 (1946).

(16) P. F. Urone et H. K. Anders, *Anal. Chem.*, **22**, 1317 (1950).

la teinte jaune provenant de cet élément par addition de l'acide phosphorique. Sinon, cette coloration gêne plus ou moins la perception du terme du titrage.

Après refroidissement on verse dans la solution oxydée l'excès de la solution titrée de sulfate ferreux. Puis on le titre avec le permanganate de potassium.

Exactitude de la méthode

Nous avons répété les titrages des solutions dont les teneurs en chrome sont 0.2~1.5 mg. Quand il existe plus de chrome que 2 mg, l'oxydation en est incomplète. Nous donnons ci-dessous les résultats:

Tableau 3

Cr présent (mg.)	Cr trouvé (mg.)	Ecart absolu (mg.)
1.580	1.578	-0.002
"	1.583	+0.003
"	1.580	±0.000
1.056	1.054	-0.002
"	1.052	-0.004
"	1.062	+0.006
0.524	0.526	+0.002
"	0.509	-0.015
"	0.516	-0.008
0.208	0.208	±0.000
"	0.213	+0.005
"	0.210	+0.002
1.056 ^{a)}	1.048	-0.005

a) Nous avons ajouté du manganèse. Cet élément, qui est oxydé par le peroxyde d'argent, est ensuite réduit par les gouttes d'une solution centinormale d'oxalate de sodium.

Influences des éléments étrangers

Si le manganèse existe, cet élément est transformé à l'étape permanganique par le peroxyde d'argent. Mais on peut facilement réduire ce permanganate par introduction de l'acide chlorhydrique ou de l'oxalate sans réduction du chromate formé. Donc dans ce dernier cas il suffit de commencer le titrage du chrome après le dosage volumétrique du manganèse, si l'on emploie la méthode présentée plus haut.

La plus grande partie du fer et du manganèse qui co-existent est facilement séparée d'avec le chrome selon les deux manières suivantes:

1° Après la réduction du fer et du manganèse à l'étape bivalente, on ajoute une solution de bicarbonate de sodium à 8% jusqu'au

moment où l'on observe la précipitation, et on y en verse 4 cc. de plus. On fait bouillir pendant une minute. On filtre le précipité rapidement autant qu'il est possible. On peut reprendre tout le chrome dans le précipité.

2° Quand on verse la solution contenant fer, manganèse, chrome et l'excès du phosphate⁽⁹⁾ dans la solution bouillante de peroxyde de sodium, fer et manganèse se précipitent et on reprend le chrome dans le liquide filtré.

La présence du vanadium ne gêne pas le dosage.

Exemples d'analyse

Voici les résultats d'analyse des aciers:

Tableau 4

Echantillons	Cr trouvé (%)		Remarque
	Méthode par peroxyde d'argent	Méthode par permanganate	
Acier à la silice et manganèse	0.073	0.07 ^{a)}	Mn 0.79%
Acier au tungstène	0.094	0.09 ^{b)}	Mn 0.50%
Acier au chrome et manganèse	18.05 18.05 18.04	18.06 ^{a)}	Mn 9.66%
Acier au nickel, chrome et molybdène	1.23	1.20 ^{a)}	Mn 0.81%
Acier au nickel et chrome	1.73	1.68 ^{a)}	Mn 1.10%
Acier au nickel et chrome ^{c)}	0.780	0.78	Mn 0.45%
Acier rapide ^{c)}	3.86 3.88 3.88	3.87	Mn 0.078%

a) Résultats obtenus à la faculté des sciences mécaniques, Université de Nagoya.

b) Résultat obtenu à Daidô-Seikô Co.

c) Echantillons d'étalon du Japon. Les résultats de l'analyse donnés dans la deuxième colonne sont donc les moyennes de plusieurs valeurs.

On peut comparer les résultats par le peroxyde d'argent avec ceux par le permanganate de potasse.

Résumé

Nous avons présenté l'utilisation possible du peroxyde d'argent pour le dosage volumétrique du manganèse et du chrome. Nous résumons notre étude:

1°) Même les débutants peuvent employer cette méthode qui assure les résultats exacts.

2°) Le peroxyde d'argent est suffisamment puissant, et l'oxydation par ce réactif et la

(17) Evans, *Analyst*, **46**, 285 (1921). La présence de l'excès du phosphate protège de chrome de co-précipiter avec le fer.

destruction de son excès sont complètes.

3°) Comme il a été déjà indiqué,⁽¹⁾ la durée de conservation du peroxyde d'argent est presque infinie (on peut l'employer sans aucun souci de son changement même un an après la préparation).

4°) Le titrage de l'excès d'oxalate de sodium permet la présence d'une quantité de chrome telle qu'elle ne fait pas obstacle par l'intensité de sa coloration jaune. Aussi, peut-on estimer

le manganèse et le chrome simultanément.

Nous ne voulons pas manquer, en terminant, de remercier cordialement Monsieur le Professeur Sugawara qui nous a encouragé pendant cette recherche et Monsieur le Professeur Hirano qui a mis à notre disposition des échantillons d'acier nécessaires.

*Institut de chimie, Faculté des Sciences,
Université de Nagoya*
