

8. Une microséparation du zinc et de l'aluminium au moyen de l'éthylxanthogénate de potassium

par Paul Wenger, E. Abramson et Z. Besso.

(8 XII 45)

Principe: L'éthylxanthogénate de potassium ($\text{KS} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$) donne avec le cation zinc une précipitation quantitative, en milieu légèrement acétique, tamponné avec de l'acétate de sodium, tandis que le cation aluminium reste en solution.

Le xanthogénate de zinc est dissous dans l'acide acétique et le zinc est dosé dans la solution soit par la méthode à l'hydroxy-8 quinoléine de *Cimernann* et *Wenger*¹⁾, soit comme pyrophosphate de zinc²⁾. Cette dernière méthode a été modifiée dans notre laboratoire.

1. Solutions utilisées.

A) Solution de sulfate de zinc.

Dissoudre 8,7962 gr. de $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7 \text{OH}_2$ dans 1 litre d'eau distillée (titre = 2 mgr. Zn par cm^3).

Le titre de la solution a été vérifié par les dosages suivants:

- Dosage à l'état de pyrophosphate de zinc.
- Dosage par l'hydroxy-8 quinoléine.
- Microdosage à l'état de pyrophosphate de zinc²⁾.
- Microdosage par l'hydroxy-8 quinoléine¹⁾.

B) Solution de sulfate d'aluminium.

Dissoudre 24,69 gr. de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 18 \text{OH}_2$ dans 1 litre d'eau distillée (titre = 2 mgr. Al par cm^3).

Le titre de la solution a été vérifié comme suit:

- Dosage à l'état de O_3Al_2 .
- Microdosage par l'hydroxy-8 quinoléine³⁾.

2. Essais qualitatifs.

a) Nous avons fait une série d'essais qualitatifs pour déterminer quelle était la concentration du réactif (éthylxanthogénate de potassium) donnant les meilleurs résultats. Nos essais ont porté sur des concentrations de 1 à 4%. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une solution à 2% (le xanthogénate doit être fraîchement préparé).

Les essais faits avec une solution de 24 heures ont donné des résultats trop faibles.

b) Pour précipiter 2 mgr. de zinc, il faut employer 1,2 cm^3 de xanthogénate. Pour la précipitation de quantités plus faibles, ne pas employer moins de 0,9 cm^3 .

c) Le pH optimum pour une précipitation complète de zinc est compris entre 5 et 5,5.

d) La durée du dépôt après la précipitation et les conditions de cette précipitation sont très importantes pour la réussite du dosage; le xanthogénate doit être ajouté goutte à goutte, puis, avec une microbaguette, on agite la solution très vigoureusement pendant 3 minutes. Il se forme un précipité volumineux et la liqueur devient absolument limpide.

¹⁾ Mikroch. **24**, 148 (1938).

²⁾ Hecht et Donau, p. 201.

³⁾ Hecht et Donau, p. 207.

Au bout de quelque temps (10 à 25 minutes) le précipité est compact et cristallin. Il faut alors filtrer *immédiatement* par crainte d'un nouveau trouble de la liqueur (résultats de zinc trop faibles).

e) Comme liquide de lavage, nous avons employé une solution à 2% d'éthylxanthogénate de potassium.

Séparation zinc-aluminium.

Mode opératoire:

1. Introduire dans un bécher d'*Emich*, non taré, la solution contenant le zinc et l'aluminium (la somme des cations comprise entre 2,5 et 5 mgr.).

2. Ajouter: 1 goutte d'indicateur universel de *Merck*, 2 gouttes d'acide acétique à 10% et une solution d'acétate de sodium à 40% jusqu'à ce que l'indicateur indique le p_H 5–5,5.

3. Ajouter, goutte à goutte, une solution de xanthogénate de potassium à 2% (il faut 1,2 cm³ de xanthogénate pour 2 mgr. de zinc). Agiter vigoureusement avec une microbaguette pendant 3 minutes. Rincer la baguette avec 4 gouttes de solution de xanthogénate. Le précipité se forme rapidement. Il est d'abord floconneux, ensuite cristallin. La liqueur surnageante, trouble au début, devient absolument limpide. La durée du dépôt varie de 10 à 25 minutes.

4. On filtre alors immédiatement dans un bécher d'*Emich* taré et contenant 0,4 cm³ d'acide acétique à 90% (pour éviter l'hydrolyse de l'acétate d'aluminium).

On lave le précipité 3 fois avec 6 gouttes du réactif. Le filtrat est absolument limpide. On le porte au bain-marie. Il commence par se troubler, puis redevient limpide. On concentre le liquide afin qu'il contienne, environ, 1 mgr. de Al⁺⁺⁺ par cm³.

5. La baguette filtrante du bécher (non taré) contenant le xanthogénate de zinc est bouchée pour empêcher que le liquide monte pendant le chauffage. On introduit 0,5 cm³ d'eau distillée et 10 gouttes d'acide acétique à 10%. La dissolution est complète au bout de quelques minutes. On filtre dans un bécher d'*Emich* taré, si le dosage du zinc se fait par l'hydroxy-8 quinoléine; ou dans un creuset taré s'il se fait par le phosphate d'ammonium. On lave le bécher et la baguette avec 1 cm³ d'eau distillée.

Dosage du zinc.

A) *Méthode à l'hydroxy-8 quinoléine*, proposée par *Ciemermann* et *Wenger* (loc. cit.).

Mode opératoire:

La solution du cation zinc, concentrée à 1,5 cm³, est additionnée d'une goutte d'indicateur universel de *Merck*. On ajoute une solution d'acétate de sodium à 40% jusqu'à ce que l'indicateur donne le p_H 5–6. On chauffe doucement, jusqu'à commencement d'ébullition et on ajoute, goutte à goutte, une solution alcoolique à 1% d'hydroxy-8 quinoléine. (La quantité théorique est de 0,4436 cm³ pour 1 mgr.; il faut employer pour 2 mgr. 1,2 cm³.) On agite et on laisse digérer au bain-marie 1–2 minutes, en surveillant pour éviter les soubresauts. On laisse reposer 10 minutes. On filtre au moyen de la baguette filtrante en porcelaine ou en verre. On lave 5 fois avec de l'eau bidistillée chaude, en employant pour chaque lavage 1 cm³ de liquide. On sèche le bécher avec la baguette dans une étuve *Benedetti-Pichler* à 165° (température extérieure). On aspire doucement pendant 30 minutes. Après refroidissement de 15 minutes dans le tube, on essuie le bécher avec une flanelle humide et deux peaux de chamois. On laisse reposer sur un bloc en nickel pendant 15 minutes à côté de la balance, 5 minutes sur un bloc à l'intérieur de la balance, 5 minutes sur le plateau de la balance; on pèse alors à la 25e minute.

Facteur pour Zn: 0,1849

B) *Méthode au pyrophosphate* (décrite par *Hecht* et *Donau* et modifiée dans notre laboratoire).

Le zinc précipite quantitativement d'une solution, en présence de sels ammoniacaux, par le phosphate d'ammonium.

Mode opératoire:

La solution contenue dans le creuset est portée au bain-marie. On ajoute, goutte à goutte, 1 cm³ d'une solution de phosphate d'ammonium à 5% par mgr. de zinc; puis 1 goutte d'indicateur de *Merck* et 2 à 3 gouttes d'ammoniaque à 1% jusqu'au p_H 6. On laisse encore 30 minutes au bain-marie et on refroidit 30 minutes. On filtre, on lave en alternant avec du nitrate d'ammonium à 1% et de l'alcool à 50%. On sèche à l'étuve et ensuite au four à moufle en élevant lentement la température jusqu'à 900°; on chauffe encore 5 minutes. On sort le creuset du four, on le laisse refroidir sur un bloc de nickel, ensuite dans un dessiccateur et dans la balance; on pèse au bout de 30 minutes.

Facteur de Zn: 0,4291

Nous recommandons cette méthode lorsque la proportion du cation Al⁺⁺⁺ dépasse 50%, la méthode à l'hydroxyquinoléine nous ayant donné des résultats parfois trop faibles.

Dosage de l'aluminium.

Nous avons choisi la méthode à l'hydroxy-8 quinoléine. On opère en solution acétique, ce qui convient bien pour le cas qui nous occupe, puisque la solution filtrée du zinc est précisément acétique.

Mode opératoire:

Après filtration du zinc, nous avons un volume de plusieurs cm³. Il faut évaporer pour avoir environ 1 cm³ de liquide. On acidifie ensuite avec 10 gouttes d'acide acétique à 90%, on ajoute 0,4 cm³ de réactif¹⁾ (pour 1 – 3 mgr. d'aluminium), on chauffe au bain-marie, puis on tamponne avec de l'acétate d'ammonium (2 N), goutte à goutte, jusqu'à trouble persistant. On continue de chauffer, le précipité devient cristallin; on ajoute encore 0,5 cm³ d'acétate d'ammonium, on chauffe 10 minutes, on filtre à chaud, on lave 5 fois avec 0,3 – 0,5 cm³ d'eau distillée bouillante. On sèche à 140° pendant 30 minutes et l'on pèse.

Facteur pour Al: 0,05871

CONCLUSIONS.

Nous avons effectué une centaine d'analyses en faisant varier les proportions des cations Zn⁺⁺ et Al⁺⁺⁺.

Nous avons constaté que la méthode donnait des résultats précis dans les limites suivantes:

Zn: 25 à 75% Al: 25 à 75%.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique
et de Microchimie de l'Université.

¹⁾ Solution acétique d'hydroxy-8 quinoléine à 5%: on pèse 1 gr. d'hydroxy-8 quinoléine que l'on dissout dans 2,5 cm³ d'acide acétique glacial. On chauffe légèrement au bain-marie et on dilue à 20 cm³ avec de l'eau distillée.