

## Emploi du peroxyde d'argent dans le dosage volumétrique et colorimétrique du vanadium<sup>1)</sup>

Motoharu TANAKA

(Reçu le 4, Août, 1953)

### Introduction

D'études précédentes<sup>2)</sup> nous avons conclu que le peroxyde d'argent est un oxydant énergique du manganèse et du chrome. En conséquence nous sommes conduits à lui reconnaître la même propriété dans le dosage volumétrique et colorimétrique du vanadium. Pour cette dernière expérience, on a employé jusqu'à nos jours, le persulfate,<sup>3)</sup> l'acide perchlorique,<sup>4)</sup> le bromate,<sup>5)</sup> et le permanganate.<sup>6)</sup>

Notre présent travail voudrait ajouter à ces réactifs le peroxyde d'argent.

### Dosage Volumétrique du Vanadium

Deux méthodes sont en vigueur pour le dosage volumétrique du vanadium. Dans l'une<sup>7)</sup> le gaz sulfureux réduit le vanadium en quadrivalent. Bien que cette méthode aboutisse à d'excellents résultats, elle nous oblige à chasser l'excès de ce gaz par une opération ennuyeuse. Dans l'autre méthode le vanadium est oxydé en quinquivalent par les réactifs mentionnés plus haut.

Il y a longtemps que la séparation électrolytique<sup>8)</sup> du vanadium d'avec le chrome est faite par l'emploi du cathode de mercure, qui nous donne le vanadium quadrivalent. Cette liqueur électrolysée peut être convenablement oxydée par le peroxyde d'argent.

1) Ce rapport a déjà été présenté au "Symposium" de chimie analytique de la Société chimique et de la Société analyticochimique du Japon qui s'est tenu à Tokio, au mois de Mai, 1953.

2) M. Tanaka, This Bulletin **23**, 165 (1950); *ibid.*, **26**, 299 (1953); *J. Chem. Soc. Japan, Section de la chimie pure*, **72**, 29 (1951).

3) R.F. Goddn et D.N. Hume, *Anal. Chem.*, **22**, 1314 (1950); H.H. Willard et P. Young, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 769 (1928).

4) T.D. Parks et E.J. Agazzi, *Anal. Chem.*, **22**, 1179 (1950).

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

6) B. Bagshave et al., *J. Iron Steel Inst. (London)* **170**, 343 (1952).

7) W.F. Hillebrand et al., *Applied Inorganic Analysis*, pp. 456-9 (1952).

8) W.F. Hillebrand et al., *op. cit.*, pp. 138-141.

**Réactifs Nécessaires**

- 1° Peroxyde d'argent (en suspension dans l'eau distillée).
- 2° Acide sulfurique.
- 3° Solution titrée de permanganate de potassium.
- 4° Solution titrée de sulfate ferreux.
- 5° Solution d'o-phénanthroline à 0,2%.

**Mode Opératoire**

- 1° Absence de chrome et de manganèse.

On dissout dans l'acide sulfurique étendu (1:20) un échantillon contenant 0,5~10 mgr. de vanadium. Après la dissolution complète, on filtre la portion non dissoute. A la liqueur filtrée mélanger de l'eau oxygénée, dont l'excès est subséquemment détruit par ébullition. Refroidir à la température ordinaire et y ajouter du peroxyde d'argent. Chauffer au bain-marie pendant deux minutes. Après disparition de l'oxydant, soumettre à nouveau à la température ordinaire. On y verse alors un excès de sulfate ferreux et 0,5 cc. de solution d'o-phénanthroline. On titre avec le permanganate de potassium jusqu'à la disparition de la teinte rose du complexe fer(II)-phénanthroline. 1 cc de solution centinormale de permanganate correspond à 0,5095 mgr. de vanadium.

- 2° Présence de chrome.

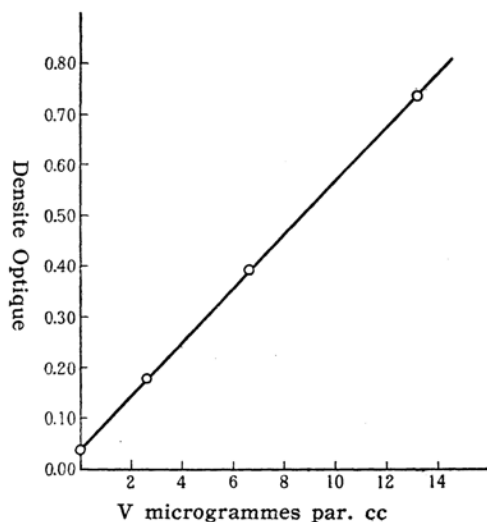
Après la dissolution d'un échantillon, on sépare le vanadium d'avec le chrome par l'électrolyse en employant la cathode de mercure. A l'aide du peroxyde d'argent on oxyde ensuite la liqueur électrolysée et on opère suivant le procédé donné plus haut.

- 3° Présence de manganèse.

S'il existe du manganèse, il est oxydé par le peroxyde d'argent pour former le permanganate. Mais celui-ci est réduit facilement par addition d'une solution de sulfate ferreux jusqu'à disparition de la teinte rose du permanganate.

Fig. 1

Courbe d'étalonnage  
Longueur d'onde: 410 m $\mu$   
Épaisseur de cuvette: 13,06 mm



Autre procédé pour séparer le manganèse d'avec le vanadium: faire précipiter ce dernier avec le fer ferreux par emploi de bicarbonate de sodium<sup>9)</sup>, ou encore, par une opération analogue à celle du chrome séparer par l'électrolyse le vanadium d'avec le manganèse, dont il reste cependant des traces dans la solution électrolysée.

**Exactitude de la Méthode.**

Nous avons répété les titrages sur diverses quantités de vanadium. Ces expériences nous montrent que l'on peut doser la teneur en vanadium avec un écart absolu inférieur à 0,01 mgr. Le tableau I reproduit les résultats.

TABLEAU I

**EXACTITUDE DE LA MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE**

V présent (mg.)	V trouvé (mg.)	Écart absolu (mg.)
0,64	0,66	+0,02
"	0,66	+0,02
"	0,65	+0,01
1,12	1,12	±0
"	1,12	±0
"	1,13	+0,01
1,60	1,60	±0
"	1,59	-0,01
"	1,59	-0,01
3,20	3,20	±0
"	3,20	±0
"	3,21	+0,01
4,80	4,80	±0
"	4,81	+0,01
"	4,81	+0,01

**Exemples d'Analyse**

Nous donnons ci-dessous les résultats d'analyse des aciers. Pour établir leurs teneurs en vanadium nous avons utilisé la méthode de réduction par gaz sulfureux. Si nous comparons les résultats des deux méthodes, nous sommes frappés par leur coïncidence. C'est dire en d'autres termes que le procédé par le peroxyde d'argent que nous avons proposé peut être employé avec succès dans le dosage volumétrique du vanadium.

TABLEAU II

**EXEMPLES D'ANALYSE DE LA MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE**

Échantillons	V trouvé (%)	
	Méthode par le peroxyde d'argent	Méthode employant le gaz sulfureux
Acier	2,52	2,30
"	4,30	4,39
"	4,73	4,72
Ferrovandium	45,82	45,82
"	45,88	"

<sup>9)</sup> W.W. Scott, Standard Methods of Chemical Analysis, 5th Ed., p. 1458 (1939).

### Dosage Colorimétrique du Vanadium

Pour estimer colorimétriquement la teneur en vanadium on emploie généralement les trois méthodes suivantes;

1°<sup>10)</sup> Extraction de l'oxinate de vanadium par l'alcool amylique,

2°<sup>11)</sup> Méthode par l'eau oxygénée formant un composé pervanadique,

3°<sup>12)</sup> Méthode de E.B. Sandell qui s'appuie sur la coloration du phosphotungstovanadate. Cette dernière est préférée pour deux raisons: peu d'éléments font obstacle au dosage; et par ailleurs la loi de Beer se vérifie dans une très grande étendue de la concentration. L'emploi de cette méthode nécessite l'oxydation du vanadium en quinquivalent. Cette oxydation est faite avec succès par le peroxyde d'argent.

#### « Réactifs Nécessaires.

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

2° Acide phosphorique, G.P.

3° Acide sulfurique, G.P.

4° Tungstate de sodium à 5 M.

5° Solution d'acide oxalique à environ décimale.

#### Mode Opératoire.

A une solution froide (2~3 N d'acide sulfurique) ajouter du peroxyde d'argent et chauffer ensuite au bain-marie pour détruire son excès. Si on y observe une teinte rose due à la présence du manganèse, la décolorer par des gouttes de solution d'acide oxalique. Refroidir à la température ordinaire et diviser la solution en deux parts égales. L'une sera utilisée comme référence. A chaque 10 cc de l'autre, verser 1 cc d'acide phosphorique (1:2) et 0,5 cc de tungstate de sodium. En suite faire bouillir cette dernière solution pendant quelques minutes; comparer la coloration après refroidissement.

#### Influence des Éléments Étrangers.

Les éléments suivants formant les composés peu solubles sont à écarter<sup>12)</sup>;

K, Ammonium, Ti, Zr, Bi, Sb, Sn.

Cependant si on n'observe qu'une petite quantité de précipité, la filtration simple nous amène à un résultat satisfaisant. L'introduction de l'argent ne gêne pas ce dosage. Si le chlorure d'argent se produit, on peut facilement le rendre soluble par addition du sulfate mercurique<sup>13)</sup>.

#### Exactitude de la Méthode.

En employant une solution de vanadium quadrivalent de concentration précédemment fixée par la méthode volumétrique, nous avons cherché à

établir la relation entre la concentration et la densité optique (longueur d'onde, 410 mμ). La figure 1 nous montre cette relation. Nous avons aussi obtenu l'équation suivante à l'aide de la méthode des moindres carrés:

$$X = \frac{E - 0,036}{0,0537}$$

X: concentration du vanadium (microgrammes V par cc.)

E: densité optique (épaisseur de cuvette, 13,06 mm.)

Nous avons répété les dosages sur diverses quantités connues du vanadium quadrivalent. A l'aide de l'équation précédente nous arrivons aux résultats du tableau III.

TABLEAU III

#### EXACTITUDE DE LA MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE

V. présent (mg.)	V. trouvé (mg.)	Ecart absolu (mg.)
0,000	<0,0005*	<0,0005*
0,066	0,066	±0
"	0,067	+0,001
"	0,067	+0,001
0,165	0,165	±0
"	0,166	+0,001
"	0,166	+0,001
0,330	0,326	-0,004
"	0,326	-0,004
"	0,323	-0,007

\* Résultat de plusieurs expériences répétées.

La conclusion est que par la méthode proposée nous pouvons doser 0,00~0,20 mg. de vanadium avec un écart absolu de ±0,001 mg.

#### Exemples d'Analyse

Nous donnons di-dessous deux exemples d'analyse par cette méthode:

TABLEAU IV

#### ÉXEMPLES D'ANALYSE DE LA MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE

Échantillons	V. trouvé (%)	
	Méthode par le peroxyde d'argent	Méthode employant le gaz sulfureux
Échantillon composé (Fe 100 mg., Cr 10 mg.)	1,52	1,50
Acier au nickel et chrome	0,065	0,064

La coïncidence entre le résultat obtenu par le dosage volumétrique et celui par la colorimétrie est frappante.

#### Résumé

Nous proposons le peroxyde d'argent comme oxydant dans le dosage du vanadium. Ce réactif peut s'appliquer à la méthode soit volumétrique soit colorimétrique. Quand il existe en même temps diverses substances

10) J.M. Bach et R.A. Trelles, *Sol. obras. sanit. nacion Buenos Aires*, 5, 127 (1941); E. Sudo, *J. Chem. Soc. Japan*, Section de la chimie pure, 72, 817 (1951).

11) E.R. Wright et Mellon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9, 375 (1937).

12) E.B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, pp. 607-9 (1950).

13) M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Japan*, Section de la chimie pure, 72, 136 (1951).

réductrices et le vanadium dont la valence est inconnue, le peroxyde d'argent peut oxyder tout le vanadium en quinquivalent. La puissance de ce réactif sera observée dans le cas suivants :

1° Quand on se sert de la cathode de mercure pour la séparation du vanadium d'avec le fer et le chrome.

2° Quand il existe du vanadium quadri-valent et quinquivalent et que l'on désire évaluer les deux séparément. C'est surtout dans le cas où l'on emploie la résine à ion-échange pour la séparation préliminaire de cet élément.<sup>14)</sup>

3° Quand on coprécipite le vanadium avec l'hydroxyde ferreux.

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 les échantillons nécessaires.

Notre étude a été facilitée par le "Coleman's Model 14 Universal Spectrophotometer" donné à la Faculté des Sciences de l'Université de Nagoya par "Elizabeth Thompson Sciencé Fund", à qui nous offrons notre profonde gratitude.

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

---

14) J.E. Salmon et H.R. Tietze, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2324.