

5. Sur le microdosage de cadmium au moyen de l'acide anthranilique

par P. Wenger et E. Masset.

(7. XII. 39.)

Poursuivant l'étude systématique¹⁾ de l'acide anthranilique comme réactif analytique²⁾ au Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université de Genève, nous avons établi une micro-méthode gravimétrique de dosage du cadmium.

Pour tous renseignements concernant la préparation du réactif, nous renvoyons à l'article de P. Wenger, Ch. Cimerman et A. Corbaz¹⁾.

Après avoir étudié les différents facteurs suivants:

1. La quantité de réactif,
2. La quantité de cadmium,
3. Le volume,
4. Le p_H ,
5. Le liquide de lavage,
6. La température et la durée de séchage,
7. La température de la solution,

nous avons fixé les modes opératoires exacts pour les trois techniques microchimiques gravimétriques de E. Schwarz-Bergkampff, Emich, et de Pregl.

Technique de E. Schwarz-Bergkampff³⁾.

Mode opératoire: On introduit dans un filtre-becher taré Iéna G4, au moyen d'une burette, 1,5 cm³ de solution d'un sel de cadmium, neutre ou très faiblement acide⁴⁾, (p_H 6), ni chlorhydrique, ni acétique, contenant 1 à 3 mgr. de cation cadmium. On chauffe jusqu'à ébullition sur un bloc de cuivre⁵⁾ maintenu à 170°. On ajoute alors, goutte à goutte, 0,55 cm³ de solution à 2% d'anthranilate de sodium, fraîchement préparé, on agite en prenant bien soin de ne pas toucher le filtre avec la solution, on chauffe de nouveau jusqu'à commencement d'ébullition, puis on laisse refroidir quinze minutes. On filtre en aspirant très doucement à la trompe. On lave deux fois avec 1 cm³ d'anthranilate de sodium à 0,2% (réactif dilué 10 fois), puis deux fois avec 1 cm³ d'alcool éthylique à 96%. On essore soigneusement le précipité avant de placer le filtre-becher, muni de son filtre à air dans une étuve⁶⁾ chauffée à 135°—140° et l'on sèche pendant vingt minutes en aspi-

¹⁾ Ch. Cimerman et P. Wenger, Sur le microdosage du zinc au moyen de l'acide anthranilique. *Mikrochemie* **18**, 53 (1935); P. Wenger, Ch. Cimerman et A. Corbaz: Sur le microdosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique. *Mikrochimica Acta* **2**, 4. Heft (1937) et *Mikrochemie*, **27**, Heft 1 et 2 (1939).

²⁾ W. Prodingen, *Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse*. Stuttgart 1937, S. 29; H. Funk et M. Ditt, *Z. anal. Ch.* **91**, 332 (1933).

³⁾ E. Schwarz-Bergkampff, *Z. anal. Ch.* **69**, 321 (1926).

⁴⁾ D'après H. Gôto, *J. Chem. Soc. Japan* **55**, 1156 (1934), cf. chem. Abstr. **29**, 1029 (1935); on obtient une précipitation quantitative à partir du p_H 5,23.

⁵⁾ F. Pregl, *Die quantitative organische Microanalyse*, 3. Auflage, Berlin 1930, S. 74.

⁶⁾ L'étuve pour filtre-becher est fournie par la Maison Paul Haack, Vienne IX.

rant doucement à la trompe. On laisse refroidir le filtre-becher en dehors de l'étuve, tout en faisant passer un courant d'air lent à l'intérieur. On l'essuie alors avec une flanelle humide et deux peaux de chamois. On le place ensuite, en le saisissant par le col au moyen d'une pince spéciale, sur un bloc de nickel à côté de la balance et on le laisse 15 minutes; on le transporte ensuite sur un bloc identique à l'intérieur de la balance, on le laisse 5 minutes. Finalement, on le pose sur le plateau de la balance et on le pèse à la 25e minute après l'essuyage.

La durée de deux essais parallèles est de 3 h. 15.

Remarque. Le volume du réactif (0,55 cm³) est une quantité comprise entre les limites inférieures et supérieures d'excès de réactif qui sont:

pour 1 mgr. Cd ^{..}	175—400%
pour 2 mgr. Cd ^{..}	107—206%
pour 3 mgr. Cd ^{..}	45— 60%

Voici, à titre de renseignements, quelques résultats tirés de nombreuses analyses faites par cette technique:

Tableau I.

Essais No.	Excès de réactif en %	Quantité théor. de Cd en mgr.	Quantité de Cd retrouv. en mgr.	Différence en mgr.	Différence en %
1	250	0,993	0,995	+ 0,002	+ 0,201
2	400	0,993	0,996	+ 0,003	+ 0,30
3	144	2,1846	2,1864	+ 0,0018	+ 0,082
4	200	1,986	1,985	- 0,001	- 0,05
5	60	2,979	2,9815	+ 0,0025	+ 0,083

Comme le montre ce tableau, les résultats sont précis.

*Technique de F. Emich*¹⁾.

Mode opératoire: On introduit dans un micro-becher en verre d'Éna (dimensions: hauteur 55 mm, diamètre 18 mm) 1,5 cm³ de solution neutre ou très légèrement acide (à l'exclusion de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique), contenant 1 à 3 mgr. de cation Cd^{..}. On chauffe jusqu'à ébullition sur un bloc de cuivre maintenu à 170°; on ajoute alors 0,55 cm³ de réactif à 2% — quantité comprise entre les limites d'excès de réactif, indiquées dans l'étude de la technique de *E. Schwarz-Bergkampff*. On agite, on chauffe jusqu'à début d'ébullition, on laisse reposer jusqu'à complet refroidissement, ce qui demande 15 à 20 minutes. On introduit alors la baguette filtrante de porcelaine soigneusement dégraissée²⁾ et on aspire doucement à la trompe. Le précipité est lavé deux fois avec 1 cm³ d'anthranilate de sodium à 0,2% et deux fois avec 1 cm³ d'alcool. On sèche le becher avec la baguette filtrante dans une étuve de *Benedetti-Pichler*³⁾ en aspirant doucement l'air à travers la baguette. La température intérieure doit être maintenue à 125—130°.

La durée de séchage est de 30 minutes. Après un refroidissement de 15 minutes dans le tube, en dehors de l'étuve, on essuie le becher avec une flanelle humide et deux

¹⁾ *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Auflage 1926, S. 84.

²⁾ Une minime quantité de graisse produite, par exemple, par le contact des doigts sur la partie poreuse de la baguette empêche le filtrage. Il est recommandé de manipuler la baguette filtrante avec une pince spéciale.

³⁾ *A. Benedetti-Pichler*, Mikrochemie, *Pregl-Festschrift* 6, (1929); *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 66, München, 1931.

peaux de chamois. On laisse reposer le becher 15 minutes sur un bloc de nickel à côté de la balance, 5 minutes sur un bloc dans la balance, 5 minutes sur le plateau de la balance et on pèse à la 25e minute.

Durée d'un essai: 3 h. 15 environ.

Voici quelques résultats tirés des nombreuses analyses effectuées avec cette technique:

Tableau II.

Essais No.	Quantité théor. de Cd en mgr.	Quantité retrouvée de Cd en mgr.	Excès de réactif en %	Différence en mgr.	Différence en %
6	1,0175	1,0172	175	- 0,0003	- 0,029
7	1,0175	1,0143	400	0,0032	- 0,31
8	2,035	2,037	107	+ 0,002	+ 0,098
9	2,035	2,031	162	- 0,004	- 0,14
10	2,035	2,040	206	+ 0,005	+ 0,24
11	3,0525	3,0516	45	- 0,0009	- 0,029
12	3,0525	3,0545	50	+ 0,002	+ 0,065
13	3,0525	3,0490	60	- 0,0035	- 0,11

Technique de F. Pregl¹⁾.

Mode opératoire: On introduit dans une éprouvette en verre d'Iéna (dimensions: hauteur 100 à 150 mm., diamètre 37 mm.), 5 cm³ de solution neutre ou très faiblement acide (à l'exclusion de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique), contenant 4 à 7 mgr. de cation Cd²⁺. On chauffe jusqu'à ébullition de la solution, le fond de l'éprouvette étant maintenu à 0,5 cm. au-dessus d'une toile métallique, afin d'éviter la surchauffe.

On enlève alors l'éprouvette, on la place sur son support et on ajoute goutte à goutte le réactif à 2%. L'excès de réactif doit être compris entre 90% et 140% de la quantité théorique pour les quantités de cadmium comprises entre 4 et 7 mgr. Pratiquement, on prend 0,25 cm³ de réactif pour chaque mgr. de Cd.

Remarque: Si le volume initial est de 10 cm³ pour les mêmes quantités de cadmium, l'excès de réactif doit être de 350%. Le volume de réactif est alors de 0,55 cm³ pour chaque mgr. de cadmium. On agite, on place l'éprouvette au-dessus de la toile et on chauffe jusqu'à commencement d'ébullition en remuant de temps en temps. On laisse reposer 15 minutes en refroidissant pendant les dernières 5 minutes dans de l'eau froide. On filtre par siphonage sur tube filtrant de *Schott (Léna)* G 3 ou G 4 en aspirant doucement à la trompe. Il y a avantage à ne pas laisser sécher la portion du précipité qui se trouve sur le filtre, car le filtrage devient aussitôt plus difficile.

On lave une ou deux fois avec 1 cm³ d'antranilate de sodium à 0,2%, puis deux fois avec 1 cm³ d'alcool. On introduit alors une petite plume de bécasse²⁾, fixée à l'extrémité d'un tube capillaire, dans l'éprouvette, dans le but de décoller les portions de précipité qui adhèrent aux parois, tout en continuant le lavage avec 6 cm³ d'alcool, cm³ par cm³. Le précipité passe ainsi sur le filtre. Il est recommandé d'introduire dans le tube-siphon de petites bulles d'air qui fractionnent la colonne de liquide ascendante, et permettent une élimination plus rapide du précipité. On enlève la plume, on la rince avec 1 cm³ d'alcool, on lave ensuite l'éprouvette avec 1 cm³ d'alcool. On vérifie la limpidité du liquide de lavage en examinant le tube-siphon par transparence devant une ampoule électrique. On enlève le siphon et on lave deux fois les bords du tube filtrant avec 1 cm³ d'alcool. Le tube filtrant est essuyé extérieurement, muni de son filtre à air²⁾ et

¹⁾ *F. Pregl*, La microanalyse, p. 124.

²⁾ *F. Pregl*, loc. cit, p. 117.

relié à une trompe à vide. On place le tube filtrant dans un bloc¹⁾ pour la dessiccation. On sèche à 130° (température intérieure du tube) en aspirant doucement à la trompe, pendant 10 minutes, la partie du tube contenant le précipité, puis pendant cinq minutes la tige du tube. On enlève le filtre à air et on laisse refroidir le tube un instant en dehors du bloc. On essuie le tube avec une flanelle humide et deux peaux de chamois, on le laisse reposer pendant quinze minutes sur un support à côté de la balance, cinq minutes sur les crochets de la balance et on pèse à la 20^{me} minute.

La tare des tubes filtrants se fait de la même façon que la pesée dans l'analyse. Le nettoyage a lieu aussitôt après l'emploi des tubes filtrants. Durée d'une analyse 2 h. 45.

Voici, à titre de renseignements, les résultats de quelques essais effectués au moyen de cette technique:

Tableau III.

Essais No.	Cadmium théor. en mgr.	Cadmium trouvé en mgr.	Différ. en mgr.	Différ. en %	Volume initial	Excès de réactif en mgr.
14	4,028	4,038	+ 0,010	+ 0,24	5 cm ³	70
15	4,028	4,031	+ 0,003	+ 0,074	5 cm ³	70
16	4,028	4,028	± 0,000	± 0,000	5 cm ³	70
17	5,035	5,020	- 0,015	- 0,29	5 cm ³	90
18	5,035	5,025	- 0,010	- 0,19	5 cm ³	90
19	5,035	5,0276	- 0,0074	- 0,14	5 cm ³	140
20	6,042	6,0506	+ 0,0086	+ 0,14	5 cm ³	90
21	7,653	7,635	- 0,018	- 0,23	5 cm ³	160
22	6,042	6,059	+ 0,017	+ 0,28	10 cm ³	350
23	6,042	6,059	+ 0,017	+ 0,28	10 cm ³	350

Remarque: L'intervalle d'excès de réactif (90% à 140%) convient à n'importe quelle quantité de cadmium comprise entre 4 et 7 mgr. Cet intervalle est cependant modifié pour des cas particuliers: la limite inférieure d'excès est de 70% pour 4 mgr., la limite supérieure s'élève à 160% d'excès pour 7 mgr.

L'influence des sels alcalins sur le dosage.

Les sels alcalins peuvent préexister dans la solution primitive, ou bien s'y former à la suite des traitements qu'on lui fait subir (neutralisation). Il est indispensable de connaître l'influence des sels les plus courants sur le précipité d'anthranilate de cadmium.

A la suite d'une étude systématique, nous avons déterminé que le dosage de 2 mgr. de cadmium n'était pas affecté par la présence de

- 10 mgr. d'acétate de sodium,
- 5 mgr. de chlorure de potassium ou de sodium,
- 100 mgr. de nitrate de potassium,
- 20 gr. de sulfate de potassium.

Ces sels étant examinés individuellement et non pas mélangés.

¹⁾ F. Pregl, loc. cit., p. 66.

CONCLUSION GÉNÉRALE.

Nous avons établi une méthode microchimique gravimétrique de dosage du cadmium, en nous servant du sel cristallin qu'il forme avec l'acide anthranilique.

Nous avons donné les modes opératoires exacts des trois techniques micro-gravimétriques de

1. *Schwarz-Bergkampf* (avec le filtre-becher),
2. *Emich* (avec la baguette filtrante),
3. *Pregl* (avec le tube filtrant).

Nous recommandons l'emploi de

A. La technique de *Schwarz-Bergkampf* dans les cas où le dosage porte sur 1 à 3 mgr. de Cd^{++} , dans une solution contenant environ 2 mgr. de cation par cm^3 .

B. La technique d'*Emich*, lorsque le dosage porte sur 1 à 3 mgr. Cd^{++} dans une solution contenant environ 1 mgr. de cation par cm^3 .

C. La technique de *Pregl* quand la quantité de cation est comprise entre 4 et 7 mgr. et qu'on se trouve en présence d'un plus grand volume de solution.

Pour la détermination approximative du titre en Cd^{++} d'une solution inconnue, nous renvoyons aux indications données dans l'article de *P. Wenger, Ch. Cimerman* et *A. Corbaz* (cf. note 1, page 34) au paragraphe « Essais préliminaires ». De même pour tous les détails pratiques concernant l'appareil.

Nous rappelons que les cations suivants: zinc, cobalt bivalent, nickel, cuivre, plomb et mercure bivalent donnent, comme le cadmium, des sels insolubles et bien cristallisés avec l'acide anthranilique. Le dosage du cadmium au moyen de notre méthode ne pourra être effectué qu'après sa séparation d'avec ces ions. Dans le cas d'un alliage plomb-cadmium, par exemple, on précipitera d'abord le plomb comme sulfate, puis on dosera le cadmium comme anthranilate dans la solution filtrée, après avoir réalisé les conditions exigées par la méthode.

Genève, novembre 1939, Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université.