

221. Dosage de petites quantités de chrome(III) en présence de dichromate

par D. Monnier et P. Zwahlen.

(13 IX 56)

Ce dosage a été mis au point lors de l'étude de la coulométrie dichromatométrique¹). Il s'agissait de doser très peu de Cr⁺³ en présence de beaucoup de dichromate. Le Cr⁺³ est, en général, dosé comme chromate, mais cette façon de procéder ne convient pas ici, car la quantité de Cr⁺³ en expérience est de l'ordre de grandeur de l'erreur que l'on commet sur le dosage du chromate.

Les méthodes d'analyse directe du Cr⁺³ sont rares. La colorimétrie est peu sensible²), l'oxydation du Cr⁺³ par le ferricyanure³) ou par le KMnO₄ en excès et retour par l'acide formique⁴) ne donne pas de résultats satisfaisants dans notre cas. Le titrage cérimétrique par contre, étudié par *H. Willard & P. Young*⁵), présente de nombreux avantages, aussi l'avons-nous retenu. Il s'agissait de trouver les conditions permettant de doser des quantités 100 fois plus faibles que celles mises en jeu par ces auteurs, en présence de beaucoup de dichromate. Nous avons donc entrepris l'étude systématique de cette méthode qui consiste à oxyder le Cr⁺³ en Cr⁺⁶ avec le Ce⁺⁴ en excès et à titrer cet excès par le nitrite de sodium.

Les quelques essais de titrage direct que nous avons tentés, en travaillant en milieu perchlorique ($E_{\text{O}_{\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}}} = 1,7$ volt en milieu perchlorique n.) en présence d'un catalyseur tel que TiCl₃ ou AgNO₃, n'ont pas donné de résultats car l'oxydation n'est pas assez rapide. De même il n'a pas été possible de doser l'excès de Ce⁺⁴ par le fer divalent obtenu par coulométrie.

Nous basant donc sur le travail de *Willard & Young*, nous avons mis au point une méthode permettant de doser 8 à 270 γ de Cr⁺³ en présence de 800 γ à 3,1 mg de Cr⁺⁶, le rapport Cr⁺⁶/Cr⁺³ étant compris entre 10 et 100 (il est même possible d'aller jusqu'à 1000).

¹) Helv., sous presse.

²) *D. T. Englis & L. A. Wollerman*, Anal. Chemistry **24**, 1983 (1952).

³) *F. Hahn*, Angew. Chem. **40**, 351 (1927).

⁴) *I. Issa & A. Abdul Azim*, Anal. chim. Acta **12**, 92 (1955).

⁵) *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 139 (1929); *Soc.* **67**, 347 (1935).

Appareillage. Deux microburettes de 3 à 5 cm³ contiennent Ce⁺⁴ et NaNO₂.

Un agitateur magnétique combiné à une plaque chauffante pour le dosage potentiométrique en retour, à chaud.

Le potentiomètre Metrohm E-187, relié à un couple Pt-W ou à deux électrodes différentielles de Pt. Les systèmes à électrodes de référence (ECS) ne sont pas utilisables. A chaud, les courants de convection, produits dans le pont d'électrolyte, provoquent des variations de potentiel. Nous recommandons l'emploi: 1^o Des électrodes Pt-W qui donnent des sauts bien formés et très reproductibles. L'électrode de tungstène doit être nettoyée souvent, car elle subit une légère attaque dans les solutions cériques chaudes. 2^o Des électrodes différentielles de Pt. Un fil de Pt, fixé dans le capillaire de la burette, baigne dans la solution de NaNO₂ de concentration constante. Il joue le rôle d'électrode de référence. L'autre électrode de Pt plonge dans la solution cérique et suit la variation de potentiel au fur et à mesure de la réduction. Le bec capillaire de la burette plonge dans la solution et sert de pont. Il se produit parfois, en raison de la température élevée, des bulles gazeuses dans le tube capillaire, créant ainsi une forte résistance ohmique. On les chasse en faisant couler brusquement un peu de NaNO₂.

Mode opératoire: Solutions. Ce⁺⁴ env. n/100, NaNO₂ env. n/100 pour doser 1 mg à 100 γ de Cr⁺³.

Ce⁺⁴ env. n/250, NaNO₂ env. n/250, pour doser 100 γ à 10 γ de Cr⁺³.

La solution cérique est préparée au moyen de Ce(SO₄)₂, 4 H₂O dissous dans H₂SO₄ n. On peut titrer cette solution, à chaud, par rapport à Na₂C₂O₄, sans ajouter de H₂SO₄ si elle en contient déjà. Nous recommandons, pour titrer les solutions cériques n/100 et n/250, la méthode coulométrique de réduction du Ce⁺⁴ par Fe⁺² (dosage identique à celui du Cr⁺⁶ ⁶⁾). Le NaNO₂ est titré par rapport au Ce⁺⁴. Ces solutions ont conservé leur titre constant pendant deux mois.

On acidifie la solution de Cr⁺³ par 1 cm³ de H₂SO₄ 5-n. pour 20 à 25 cm³ de solution. Avec une microburette, on ajoute un excès de Ce⁺⁴ (excès de 1/3 au minimum par rapport à la quantité stoechiométrique). On chauffe 10 min à 70 ou 80°, puis on titre en retour par NaNO₂ à 70° env., en agitant. Le point final s'observe potentiométriquement, en traçant la courbe et déterminant le point d'inflexion.

Résultats expérimentaux. Dans toutes les expériences qui suivent, le Cr⁺³ a été introduit dans la solution comme alun chromique (*Merck*). Nous avons préparé, par pesée, une solution de la concentration désirée. Ce sel de Cr⁺³ n'étant pas un standard, le titre de la solution n'est pas exactement connu. Dans ces conditions les résultats que nous donnons caractérisent la dispersion des mesures, c'est-à-dire la précision de la méthode. Ils sont donnés par rapport à la moyenne des mesures. Ces valeurs ne permettent pas de déterminer l'exactitude, définie par l'écart entre la moyenne des dosages et la quantité réelle de Cr⁺³ en solution.

Par un dosage à blanc, nous déterminons la quantité de réducteur introduit avec le Cr⁺⁶ ajouté. Les résultats des tableaux I, II et III ont été corrigés par déduction de ces quantités.

A. *Dosages de 1 mg à 125 γ de Cr⁺³, en présence de Cr⁺⁶: Ce⁺⁴ n/77 (titre en Ce⁺⁴ = 1,82 · 10⁻³ g/cm³) - NaNO₃ n/95. Volume total des solutions: 25 à 50 cm³. Point final potentiométrique: Pt—Pt ou Pt—W.*

Série I: De 1 mg à 125 γ de Cr⁺³. Milieu sulfurique (1 cm³ H₂SO₄ 5-n.); de 10 à 1,25 mg de Cr⁺⁶ (10 fois plus que Cr⁺³). Electrodes Pt—Pt: saut de potentiel = 0,3 volt.

Série II: Idem à I, mais 100 fois plus de Cr⁺⁶ que de Cr⁺³. Saut de potentiel = 0,15 volt env.

Série III: Idem à II, mais avec électrodes Pt—W. Saut de pot. = 0,2 volt.

⁶⁾ W. D. Cooke & N. H. Furman, *Anal. Chemistry* **22**, 896 (1950).

B. *Dosages de 200 à 40 γ de Cr^{+3} , en présence ou non de Cr^{+6} .* Ce^{+4} n/77 (titre en $Ce^{+4} = 1,82 \cdot 10^{-3}$ g/cm³) — $NaNO_2$, plusieurs solutions de n/90 à n/140. Volume total des solutions: 25 à 30 cm³. Point final potentiométrique: électrodes différentielles Pt—Pt.

Série I: De 200 à 40 γ de Cr^{+3} . Milieu sulfurique (1 cm³ H_2SO_4 conc.). Sans Cr^{+6} . Saut potentiométrique = 0,25 volt env.

Série II: Idem à I, mais 10 fois plus de Cr^{+6} que de Cr^{+3} : de 2 mg à 400 γ de Cr^{+6} . Saut de pot. = 0,2 volt.

Série III: Idem à I, mais 100 fois plus de Cr^{+6} que de Cr^{+3} : de 20 à 4 mg de Cr^{+6} . Saut de pot. = 0,2 volt env.

Série IV: De 200 à 40 γ Cr^{+3} . Milieu nitrique (1 cm³ HNO_3 conc.). Sans Cr^{+6} . Saut de pot. = 0,3 volt env.

Remarques. Quelques essais, effectués en présence de catalyseurs ($TiCl$, $AgNO_3$), donnent les mêmes résultats. Leur emploi est donc inutile.

Tableau I.

Dosages de 1 mg à 125 γ de Cr^{+3} (en présence de Cr^{+6}).

Prises de Cr^{+3} (en γ)	Dosages Cr^{+3} (en γ)			Erreurs relatives (en %)		
	I	II	III	I	II	III
1000	1020	985	1022	+2	-1,5	+2,2
500	502	504	508	+0,4	+0,8	+1,6
250	250	244	262	0	-2,4	+4,8
125	122	130	122	-2,4	+4	-2,4

Tableau II.

Dosages de 200 à 40 γ de Cr^{+3} .

Prises γ Cr^{+3}	Dosages Cr^{+3} (en γ)				Erreurs relatives (en %)			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
200	201	202	202	210	+0,5	+1	+1	+5
	199	200	200	208	-0,5	0	0	+4
	198				-1			
160	160	160	160	162	0	0	0	+1,2
	164	160	158	162	+2,5	0	-1,2	+1,2
	159				-0,6			
120	119	120	120	121	-0,8	0	0	+0,8
	119	120	120	121	-0,8	0	0	+0,8
	122				+1,7			
80	82	80	80	82	+2,5	0	0	+2,5
	82	80	80	81	+2,5	0	0	+1,2
	80				0			
40	43	42	38	42	+7,5	+5	-5	+5
	43	40	38	42	+7,5	0	-5	+5
	40				0			

Lorsqu'on dose le Cr^{+3} en présence de 1000 fois plus de Cr^{+6} , les électrodes Pt—W donnent encore une chute de potentiel de 0,1 volt, au point final. La précision du dosage est moins bonne.

Les dosages de la série IV donnent des valeurs trop fortes. Ces erreurs, toutes positives, proviennent probablement d'impuretés.

C. Dosage de 100 à 12,5 γ de Cr^{+3} , en présence ou non de Cr^{+6} . Ce^{+4} n/194 (titre en $\text{Ce}^{+4} = 0,72 \cdot 10^{-3}$ g/cm³) — NaNO_2 n/250. Volume total des solutions: 25 cm³ env.

Séries I et II: De 100 à 12,5 γ Cr^{+3} . Milieu sulfurique (1 cm³ H_2SO_4 5-n.). Saut pot. = 0,3 volt env.

Série III: Idem à I. 1 mg à 125 γ de Cr^{+6} . Saut de pot. = 0,25 volt env.

Série IV: Idem à I. 10 à 1,25 mg de Cr^{+6} . Saut de pot. = 0,2 volt env.

Tableau III.

Dosages de 100 à 12,5 γ de Cr^{+3} , sans Cr^{+6} (I et II), avec 10 (III) et 100 (IV) fois plus de Cr^{+6} que de Cr^{+3} .

Prises γ Cr^{+3}	Dosages de Cr^{+3} (en γ)				Erreurs relatives (en %)			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
100	101	100	100	101	+ 1	0	0	1
	98	99	99		- 2	- 1	- 1	
50	54	51	51	50	+ 8	+ 2	+ 2	0
	47	50	51		- 6	0	+ 2	
25	26	25	26	25	+ 4	0	+ 4	0
	25	26			0	+ 4		
12,5	14	16	10	14	+12	+28	- 20	+12
	12	21			- 4	+68		

D. *Etude statistique de la précision de la méthode.* Il a été fait 19 dosages identiques. Prises: 100 γ de Cr^{+3} , 1 mg Cr^{+6} , 2 cm³ Ce^{+4} 0,0115-n., NaNO_2 0,00965-n. Volume de la solution 25 cm³. Point final potent.: Electrodes Pt—W.

Tableau IV.

19 dosages de 100 γ de Cr^{+3} en présence de 1 mg Cr^{+6} .

cm ³ NaNO_2 (en retour) . . .	1,74	1,76	1,77	1,78	1,79	1,81	moy. (\bar{X})
cm ³ Ce^{+4} (p. ox. Cr^{+3}) . . .	0,538	0,521	0,513	0,505	0,496	0,497	
γ de Cr^{+3} dosés (X_i) . . .	107	104	102	101	99	95	101,5
Fréquence résultats . . .	1 ×	3 ×	7 ×	4 ×	3 ×	1 ×	= 19
Ecart à la moyenne (E) . . .	+ 5,5	+ 2,5	+ 0,5	- 0,5	- 2,5	- 6,5	$\Sigma E^2 =$
Carré de l'écart (E^2) . . .	30,25	6,25	0,25	0,25	6,25	42,25	112,75

L'écart-type s'estime par la formule⁷⁾:

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma E^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{112,75}{18}} = 2,5$$

s = écart-type d'un dosage.
E² = carré de l'écart à la moyenne.
n = nombre de dosages.

Pour 19 dosages, avec N = 18 (degrés de liberté) et une probabilité de 95%, le facteur t vaut: t = 2,1. Il y a donc 95% de chance pour que toute nouvelle analyse tombe dans l'intervalle: $\bar{X}_1 = X \pm 2,1 s = 101,5 \pm 5,25 \gamma$.

D'autre part, l'écart-type de la moyenne de 19 mesures vaut:

$$s_m = \frac{2,5}{\sqrt{19}} = 0,57.$$

De cet écart-type nous déduisons qu'il y a 95% de chances pour que la vraie quantité de Cr⁺³ soit comprise dans l'intervalle: $\bar{X} \pm 2,1 s_m = 101,5 \gamma \pm 1,2 \gamma$.

Conclusion: Sur un dosage de 100 γ de Cr⁺³ nous pouvons nous attendre à une précision de $\pm 5\%$. En effectuant 20 mesures pour chaque dosage, la moyenne comportera une erreur relative max. de $\pm 1,2\%$.

RÉSUMÉ.

Appliquant la méthode de *Willard & Young* à de très petites quantités de Cr⁺³ en présence de beaucoup de Cr⁺⁶, nous avons mis au point un mode opératoire permettant de doser quelques γ de Cr⁺³ en présence de 10 à 100 fois plus de Cr⁺⁶ (on peut même aller jusqu'à 1000 fois), avec une précision sur le Cr⁺³ de $\pm 5\%$. L'étude statistique des erreurs de la méthode est présentée.

Laboratoires de chimie minérale, de chimie analytique
et de microchimie de l'Université de Genève.

⁷⁾ G. Charlot & D. Bézier, *Analyse quantitative minérale* (1955).

Errata.

Helv. **39**, 1465 (1956), mémoire n° 175 d'*Emile Cherbuliez & J. Rabinowitz*, 5^e ligne du bas, lire: ... manière avec de l'acide polyphosphorique..., au lieu de: ... manière avec du méthanol et de l'acide polyphosphorique. – Ibid. dernière ligne de la note ⁷⁾ lire: tableau II, au lieu de: tableau IV.