

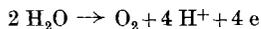
222. Coulométrie du dichromate

par D. Monnier et P. Zwahlen.

(13 IX 56)

Introduction.

Nous nous sommes proposé d'établir une méthode coulométrique à courant constant, permettant d'obtenir des solutions titrées de dichromate par une simple mesure de temps. Nous inspirant des travaux de *P. S. Tutundjic*¹⁾, nous avons tout d'abord tenté d'oxyder le Cr^{3+} en Cr^{6+} sur une anode de platine, en partant de solutions sulfuriques. Les réactions possibles sur cette électrode sont:



On ne peut calculer le potentiel d'oxydo-réduction de ces réactions pour lesquelles l'équation de *Nernst* s'applique mal, c'est pourquoi nous avons établi les courbes de polarisation, d'abord du pourcentage seul (H_2SO_4 à diverses concentrations), puis en présence de Cr^{3+} 0,1-m. On obtient un faisceau de courbes, toutes situées dans un même domaine de potentiel compris entre + 1,75 et + 1,90 volt (par rapport à l'électrode normale d'hydrogène = ENH).

Ces valeurs sont trop proches les unes des autres pour qu'il soit possible d'oxyder le Cr^{3+} sans oxyder aussi le solvant. On observe en effet sur l'anode la formation de dichromate en même temps qu'un dégagement gazeux. De plus, la coloration due au Cr^{3+} n'est pas favorable à l'emploi d'indicateur de fin de réaction. C'est pourquoi nous avons cherché à obtenir directement le dichromate à partir d'une anode de chrome métallique.

Appareillage - Notations. Nous avons utilisé, au cours de ce travail:

Le coulomètre «*Metrohm A. G. Herisau*», type E 211, qui fournit des courants constants de 0,03, 0,1, 0,3, 1, 3, 10 et 20 mA à 1⁰/₁₀₀ près.

Le potentiomètre *Metrohm* E 187.

La cuve universelle de la même Maison, comme récipient d'électrolyse (qui peut être remplacé par un simple béccher).

L'électrode de référence est à sulfate mercureux et sulfate de potassium sat., son potentiel est de +0,64 volt (ENH). Nous l'avons préférée à celle de calomel saturé, car nous évitons ainsi toute oxydation à l'anode. Les potentiels sont toujours donnés par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ENH).

Deux dispositifs ont été utilisés: 1^o Celui décrit par *W. D. Cooke & N. H. Furman*²⁾, au moyen duquel on fait le dosage colorimétrique du dichromate par le Fe^{2+} .

¹⁾ Anal. chim. Acta **12**, 382 (1955).

²⁾ Anal. Chemistry **22**, 896 (1950).

2° Un dispositif que nous avons imaginé pour la préparation coulométrique du dichromate, dont la description se trouve à la page 1873.

Pour plus de détails au sujet de ce travail, consulter la thèse de P. Zwahlen³⁾.

I. Oxydation anodique du chrome métallique en chrome hexavalent.

1. *Etude par les courbes de polarisation.* L'électrolyse d'une solution acide, neutre ou alcaline, au moyen d'une cathode de platine et d'une anode de chrome métallique donne naissance, sur cette dernière, aux ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ et CrO_4^{--} . On ne perçoit pas de dégagement gazeux, ce qui permet de supposer qu'il n'y a pas oxydation appréciable de l'eau.

Les courbes de polarisation de l'électrode de chrome (fig. 1) sont parfaitement reproductibles et montrent que les potentiels d'oxydation sont beaucoup moins élevés que ceux observés sur l'anode de platine, environ + 0,5 volt (ENH) en milieu alcalin, 1,16 V dans K_2SO_4 5%, 1,19 V dans H_2SO_4 n. et 1,28 dans H_2SO_4 4-n., alors que l'électrolyse dans H_2SO_4 3,6-n. sur l'anode de platine, ne se manifeste qu'à 1,85 V environ. Ceci explique l'absence de dégagement gazeux sur l'anode de chrome. On voit aussi que le chrome(VI) s'obtient plus facilement en milieu alcalin et que la surtension sur le chrome varie très peu avec la densité de courant dans les solutions H_2SO_4 n. à 4-n. ce qui laisse à penser que le rendement de courant est indépendant de celle-ci.

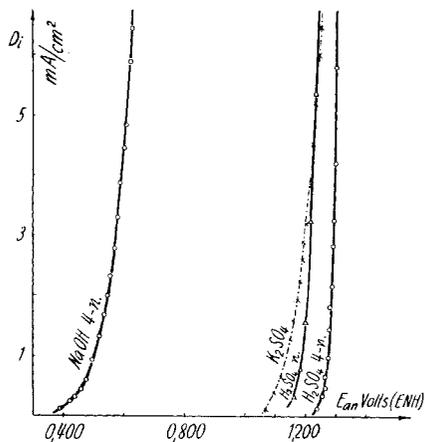


Fig. 1.

Courbes de polarisation (oxydation anodique du Cr).

2. *Dosage du chrome hexavalent.* L'efficacité d'un processus électrolytique s'exprime en rendement de courant. Dans notre cas cette valeur s'obtient par l'établissement du rapport du Cr^{6+} obtenu, au Cr^{6+} théorique (*Faraday*). Il faut donc doser le chrome hexavalent. Le choix d'une méthode dépend de la précision exigée et des quantités

³⁾ Thèse no 1261, juillet 1956, Genève.

à doser. Il s'agit pour nous de doser quelques milligrammes avec une précision de 0,5%. Une électrolyse de 36 cb (30' à 20 mA) met en solution environ 3,2 mg de chrome hexavalent, qu'il faut pouvoir doser à $\pm 16 \gamma$ près. Le volume de la solution est dans ces conditions, lavage compris, de 60 cm³, ce qui donne des concentrations en chromate de $1,3 \cdot 10^{-3}$ -m. environ. Les méthodes volumétriques ne sont pas utilisables et la polarographie n'est pas suffisamment précise pour un tel dosage. Le procédé de *Cooke & Furman*²⁾ qui consiste à doser le dichromate par le Fe²⁺ obtenu coulométriquement sur une cathode de platine est le mieux approprié et donne des résultats satisfaisants, si on a soin d'éliminer les impuretés gênantes, par oxydation préalable au moyen d'un peu de dichromate (*L. Meites*⁴⁾) dont l'excès est réduit coulométriquement par Fe²⁺.

Préparation du chrome hexavalent au moyen d'une anode de chrome de provenance diverse.
Appareillage (v. p. 1873).

Anodes: *chrome fondu pur.* Provenance: *Usine genevoise de dégrossissage d'or* et *Maison Merck*; surface approximative 3 à 6 cm².

Feuille de platine chromée par électrolyse d'une solution de CrO₃, 250 g/l et H₂SO₄ 2,5 g/l (surface 10 cm²). Densité de courant 0,27 A/cm².

Fil de platine, chromé dans les mêmes conditions.

Chrome électrolytique 99,994–8% (*Maison Torre*).

Les essais ont été effectués dans divers milieux (v. tableau I).

Tableau I.

Anolyte	Anode	Cb mis en jeu	mA	Rendement de courant en Cr ⁶⁺ en %
H ₂ SO ₄ 4-n.	Cr <i>Us. dégr.</i>	18	20	95,0 94,6
H ₂ SO ₄ n.	Cr <i>Us. dégr.</i>	18	20	95,0 95,0
H ₂ SO ₄ n./100	Cr <i>Merck</i>	18	20	97,0 95,9
K ₂ SO ₄ 5%	Cr <i>Merck</i>	18	20	97,4 —
K ₂ SO ₄ 5%	Feuille Pt-Cr (CrO ₃ <i>Merck</i> pro anal.)	18	20	87,2 86,1
K ₂ SO ₄ 5%	Feuille Pt-Cr (CrO ₃ <i>Merck</i> pro anal.)	36	20	86,6
K ₂ SO ₄ 5%	Feuille Pt-Cr (CrO ₃ <i>Merck</i> puriss.)	18	20	87,8
K ₂ SO ₄ 5%	Feuille Pt-Cr (CrO ₃ <i>Merck</i> puriss.)	36	20	87,5
K ₂ SO ₄ 5%	Fil Pt-Cr (CrO ₃ <i>Merck</i> pro anal.)	18	20	86,1
K ₂ SO ₄ 5%	Cr <i>Torre</i> (électr.)	24	20	96,7

Quelle que soit la nature du chrome, le rendement de courant en Cr⁶⁺ n'atteint pas 100%, car, outre les impuretés oxydables que peut renfermer la solution, une partie du chrome est dissous sous forme de Cr²⁺ ou de Cr³⁺. Le rendement est plus élevé en milieu neutre qu'en milieu acide.

Dans le cas du platine chromé, il faut admettre qu'outre les réactions indiquées, il y a oxydation en proton de l'hydrogène dissous dans le métal.

⁴⁾ Anal. Chemistry **24**, 1057 (1952).

3. *Bilan d'électrolyse du chrome métallique.* L'analyse qualitative révèle la présence de Cr^{3+} après l'électrolyse, ce qui n'implique pas que cet ion se forme directement sur l'anode. Néanmoins, si l'on admet que l'air et l'oxygène dissous n'interviennent pas, la formation d'un ion Cr^{3+} exige trois électrons quel que soit le mécanisme de l'oxydation. On peut donc exprimer le bilan de cette électrolyse en Cr^{6+} et en Cr^{3+} sans s'occuper du mécanisme des réactions.

Il est difficile de doser le Cr^{3+} en faible concentration surtout en présence de Cr^{6+} , c'est la raison pour laquelle nous avons mis au point une microméthode dont le mode opératoire est donné dans un travail précédent⁵⁾.

Pour établir le bilan du rendement de courant, nous avons effectué une série d'électrolyses en milieu H_2SO_4 n. avec une anode de chrome fondu *Merck*.

a) *Rendement en Cr^{6+} .*

Tableau II.

Electrolyse du Cr «*Merck*» dans H_2SO_4 n. et dosage du chrome hexavalent.

Electrolyse			Dosage coul. Cr^{6+} par Fe^{2+}			η en Cr^{6+}		
Temps	i	Q = it	i	Temps théor.	Temps au pt. final		moyenne	
sec	mA	Cb	mA	sec	sec	%	%	
450	10	4,5	10	225	215	95,55	95,44	
450	10	4,5	10	225	214,5	95,33		
450	20	9	10	450	430	95,55		
900	10	9	10	450	430	95,55	95,55	
900	10	9	10	450	430	95,55		
900	20	18	20	450	430	95,55		
900	20	18	20	450	429	95,33	95,52	
900	20	18	20	450	431	95,77		
900	20	18	10	900	859	95,44		
1800	20	36	20	900	860	95,55	95,51	
1800	20	36	20	900	860	95,55		
1800	20	36	20	900	859	95,44		
								95,50

Le rendement de courant est de 95,5% (erreur $\pm 0,5$). Il est indépendant du nombre de coulombs mis en jeu et de la densité de courant.

b) *Rendement en Cr^{3+} .* Malgré les irrégularités dues aux erreurs de dosage, on voit clairement que le Cr^{3+} est toujours formé avec un rendement de courant de 4,5% environ (tableau III). Il ne dépend donc pas du nombre de coulombs mis en œuvre.

⁵⁾ Helv. **39**, 1859 (1956).

Tableau III.Electrolyse du chrome «Merck» dans H_2SO_4 n. et dosage du chrome trivalent.

Electrolyse			Cr ³⁺ dosé (A) γ	Coulombs consommés par le Cr ³⁺ formé ($Q_2 = A \cdot 10^{-6} \cdot 3 F / PA Cr$)	η_i en Cr ³⁺ ($\eta_i = Q_2 \cdot 100 / Q_1$)	
Temps sec	i mA	$Q_1 = it$ Cb			%	moyenne %
450	10	4,5	41	0,228	5,05	4,6
450	10	4,5	35	0,195	4,33	
450	10	4,5	36	0,202	4,45	
900	10	9	71	0,395	4,40	4,45
900	10	9	73	0,407	4,52	
900	10	9	71,5	0,398	4,42	
900	20	18	158	0,88	4,9	4,54
900	20	18	137	0,765	4,24	
900	20	18	144	0,80	4,45	
1800	10	18	154	0,86	4,75	4,58
900	20	18	141	0,785	4,35	
1800	20	36	307	1,71	4,75	
1800	20	36	286	1,59	4,42	4,54

La somme des rendements de courant dans la formation du Cr³⁺ (4,5%) et du Cr⁶⁺ (95,5%) est de 100%. Si nous admettons qu'il se forme d'abord du Cr²⁺, ensuite le Cr⁶⁺, les 97,75% du courant sont alors consommés par la formation du Cr⁶⁺ et les 2,25% par celle du Cr²⁺.

D'autres essais faits dans divers milieux avec diverses électrodes de chrome montrent qu'on n'obtient pas toujours un rendement de courant (Cr⁶⁺ + Cr³⁺) de 100%. Par contre les électrodes de chrome fondu donnent des résultats très reproductibles en Cr⁶⁺, alors qu'on observe des variations de rendement avec le chrome électrolytique. On peut penser que dans ce cas il y a légère attaque du chrome par l'acide sulfurique.

4. *Mécanisme de l'oxydation.* – *Discussion de la théorie de Grube.* La littérature compte peu de publications concernant l'électrolyse anodique du chrome. L'étude la mieux documentée a été présentée en 1926 par G. Grube, R. Heidinger & L. Schlecht⁶⁾. Ces auteurs arrivent à la conclusion que le chrome actif entre en solution à la valence deux, le chrome passif à la valence six, et que l'une et l'autre forme est produite seule et quantitativement, contrairement à ce que pense H. Kuessner⁷⁾. Ce dernier admet que l'anode de Cr prend un potentiel d'équilibre avec les ions Cr²⁺, Cr³⁺ et Cr⁶⁺ qu'elle met simultanément en solution par électrolyse. Cet équilibre de dissolution peut être influencé en faveur de l'un des ions par une variation de pH.

⁶⁾ Z. El. Chem. **32**, 70 (1926).

⁷⁾ Z. El. Chem. **16**, 767 (1910).

En confrontant les observations de *Grube* avec nos expériences, nous sommes aussi en désaccord avec lui sur de nombreux points. Au cours d'une électrolyse avec anode de chrome, nous n'avons jamais observé de coloration bleue puis verte précédant la coloration jaune du dichromate. Cette dernière apparaît immédiatement. Du reste le potentiel de l'anode n'est jamais négatif ($E_{\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}} = -0,5$ volt). Les mesures de celui de l'anode par un dispositif à potentiel contrôlé, avant, pendant et après l'électrolyse donnent les valeurs suivantes: Une électrode de chrome *Merck*, restée à l'air, fixe son potentiel à $+0,45$ V dans H_2SO_4 n.; dès qu'on la met sous tension anodique (densité de courant = 10 mA/cm^2), son potentiel saute en une fraction de seconde à $+1,28$ V, potentiel de formation du Cr^{6+} . Immédiatement après l'arrêt du courant, le potentiel tombe à $+1,05$ V, puis descend lentement à $+0,25$ V. Notons que le même chrome, après avoir été trempé dans HNO_3 , se passive à tel point qu'il prend dans H_2SO_4 n., avant d'être soumis à une tension anodique, le potentiel de $+0,75$ V.

Donc, la couleur prise par la solution dès le début de l'électrolyse et le saut de potentiel de l'anode (à $+1,28$ V) nous font admettre que le Cr^{6+} se forme immédiatement, en même temps que le Cr^{2+} ou Cr^{3+} . En effet, si la formation du Cr^{2+} intervenait au début pour cesser par la suite, le rendement de courant en Cr^{6+} devrait s'améliorer avec le temps d'électrolyse pour tendre vers 100%; or, nous avons montré que, dans l'acide sulfurique n., comme dans K_2SO_4 5%, ces deux ions entrent dans la solution toujours en même proportion, quel que soit le nombre de coulombs mis en jeu.

Dans H_2SO_4 n. nous avons vu qu'une électrolyse donne un rendement moyen de 95,5% en Cr^{6+} et 4,5% en Cr^{3+} . Le rapport des concentrations vaut donc, tout au long de cette électrolyse: 5,305. En introduisant cette valeur dans l'équation de *Nernst* et en tenant compte de la surtension, nous constatons que le potentiel d'oxydation du Cr^{3+} en Cr^{6+} est toujours supérieur à $+1,33$ V, dans les conditions de notre électrolyse (conc. du Cr^{3+} inférieure à 1 m). Ajoutons encore que H_2SO_4 n. s'oxyde sur une anode de platine avant le Cr^{3+} 0,1-m. Donc l'oxydation du Cr^{2+} formé au début de l'électrolyse en Cr^{3+} , puis en Cr^{6+} , comme le suppose *Grube*, nous paraît impossible.

Des explications plus complètes de ce phénomène seraient peut-être à rechercher dans les vitesses d'oxydation anodique.

II. *Electrolyse anodique du chrome métallique appliquée à la coulométrie du dichromate (coulométrie à courant constant).*

Conditions d'adaptation. Pour l'application d'une réaction électrolytique à la coulométrie de deuxième ordre, le rendement de courant dans la formation de l'ion considéré doit répondre aux exigences suivantes:

1° Rester constant quel que soit le nombre de coulombs mis en jeu.
 2° Ne pas dépendre dans une trop large mesure des variations de concentration et de pH.

3° Rester constant dans une zone assez large de densité de courant.

Il n'est pas nécessaire, comme on le croit souvent, que le rendement de courant soit de 100 %. Il suffit qu'il soit constant et reproductible.

Examinons dans quelle mesure, l'électrolyse du chrome métallique répond à ces conditions. La première est remplie ainsi que le montrent les tableaux I et II. La seconde l'est aussi; en effet les résultats de l'électrolyse de différentes solutions, avec une anode de chrome fondu *Merck*, et avec une mise en jeu de 36 cb, donnés dans le tableau IV, le prouvent abondamment.

Tableau IV.

Rendement de courant du chrome hexavalent dans différents milieux.
 Electrode de Cr fondu *Merck* (36 cb).

	H ₂ SO ₄				K ₂ SO ₄	NaOH			
	4-n.	2-n.	n.	n/5*)	5%	n/10	n/2	n.	4-n.
η_i en	94,95	95,1	95,2	96,5	96,9	98,2	98,35	98,25	98,6
Cr ⁶⁺ %	94,85	94,9	95,5	96,5	96,9	98,3	98,55	98,3	98,4
mo. %	94,9	95,0	95,35	96,5	96,9	98,25	98,45	98,38	98,5

*) H₂SO₄ n/5 + K₂SO₄ 5%.

Remarquons que les valeurs du rendement de courant en Cr⁶⁺ sont entachées de l'erreur inhérente au dosage de cet ion (erreur max. ± 0,5%), ce qui fait que la reproductibilité des rendements est meilleure que ne l'indiquent les valeurs du tableau IV et le graphique de la fig. 2. Comme le montre cette figure, le rendement de courant dépend de la composition de la solution. On observe deux paliers séparés par un saut. La pente en milieu alcalin est nulle, de NaOH n/2 à NaOH 4-n., et le long du palier acide, le rendement de courant varie très peu de H₂SO₄ n. à 4-n.

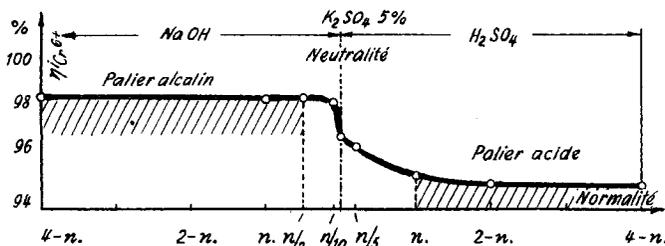


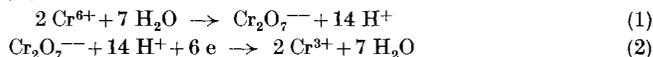
Fig. 2.

Rendement de courant en Cr⁶⁺ dans différents milieux.
 Zones hachurées: favorables à la coulométrie du Cr⁶⁺.

Le rendement le plus constant s'obtient donc en milieu alcalin, toutefois ce dernier ne convient pas au dosage coulométrique en raison du faible pouvoir oxydant du CrO_4^{--} .

La coulométrie en milieu acide n. à 4-n. est réalisable, l'erreur qui résulte des variations de pH est très faible. Il est possible de l'éliminer en étalonnant l'électrode de chrome en solution sulfurique de concentration à peu près identique à celle employée pour le dosage.

Une variation de l'acidité au cours du dosage n'est pas à craindre car, d'une part les solutions acides normales et plus concentrées possèdent un effet tampon marqué, d'autre part le $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ dégage autant d'ions H^+ lors de sa formation (1) qu'il en consomme en oxydant le réducteur à titrer (2).



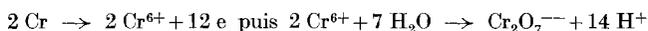
Notons qu'au cours de l'étalonnage, seule la première réaction entre en ligne de compte. Pourtant l'augmentation d'acidité qu'elle provoque ne modifie pas sensiblement le rendement en Cr^{6+} .

La troisième condition est aussi réalisée; il est possible de passer de 1 à 500 mA/cm² sans entraîner de variations de rendement.

Étalonnage de l'anode de chrome. Il faut connaître le rendement de courant d'une anode déterminée dans un milieu déterminé; pour ce faire on l'étalonne, une fois pour toutes, avant le premier dosage. Une anode de Cr fondu, de la grosseur d'un crayon, dont on plonge 0,5 cm dans l'électrolyte, peut servir à des centaines d'analyses. Le Cr pur fondu *Merck* convient parfaitement.

Principe. On électrolyse, avec une anode de chrome, une solution de H_2SO_4 ayant sensiblement la même concentration que l'électrolyte utilisé pour les dosages à effectuer. Le courant est maintenu constant.

Réaction de formation de dichromate:



La quantité théorique de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ formé est donnée par la formule

$$M_{\text{th}} = \frac{Q_1 \cdot \text{PM}}{12 F}$$

M_{th} = poids théorique de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ formé (g)
 Q_1 = nombre de coulombs écoulés (cb)
 PM = poids d'un ion-gramme de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ (g)
 F = 96500 cb (= 1 faraday)

Puis on dose le dichromate réellement formé au cours de l'électrolyse, par du Fe^{2+} produit coulométriquement (selon la méthode de *Cooke & Furman*) qui réduit le Cr^{6+} en Cr^{3+} avec une consommation d'électrons égale à la moitié du nombre d'électrons mis théoriquement en jeu pour la formation de Cr^{6+} à partir de Cr.

On calcule le rendement de courant en Cr^{6+} , en établissant le rapport du poids de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ réellement obtenu au poids théoriquement produit par l'électrolyse:

$$\eta_{\text{Cr}^{6+}} = \frac{M_{\text{réel}} \cdot 100}{M_{\text{th}}} = \frac{2 Q_2 \cdot 100}{Q_1} \quad (\text{en } \%)$$

A intensités de courant constantes et égales, au cours de l'éta-
lonnage et du dosage, le rendement de courant s'obtient en doublant
le temps de dosage t_2 et en divisant par le temps d'étalonnage t_1 :

$$\eta_{\text{Cr}^{6+}} = \frac{2 Q_2 \cdot 100}{Q_1} = \frac{2 t_2 \cdot 100}{t_1} \quad (\text{en } \%).$$

Lors d'un dosage par le dichromate préparé coulométriquement, on
multiplie ce rendement de courant par le nombre de coulombs écoulés.
Ce produit donne la quantité d'électricité ayant effectivement parti-
cipé à la formation du dichromate, d'où la quantité de substance dosée.

Mode opératoire.

A. *Electrolyse du Cr*. Appareillage: Un bécber de 50 cm³ pour recevoir l'anolyte. Un
tube de verre, fermé à sa base par un verre fritté n° 4, plonge dans l'anolyte. Il contient
le catholyte. Une anode de Cr métallique. Une cathode de Pt (1 cm² env.). Un agitateur
magnétique.

Solutions: Anolyte: H₂SO₄ n. Catholyte: H₂SO₄ n.

On pourra mettre en jeu Q₁ coulombs, par exemple 18 (15 min à 20 mA).

B. *Dosage du Cr⁶⁺* (selon la méthode de *Cooke & Furman*). Appareillage: Un récipient
de 100 cm³ contient le catholyte. Le tube de verre fritté renferme l'anolyte. La cathode est
de platine (10 cm²), l'anode est de platine (1 cm²). Dans le catholyte plongent une élec-
trode de platine et une électrode de tungstène, reliées à un potentiomètre pour indiquer
le point final. Un agitateur magnétique assure l'homogénéité de la solution et un courant
d'azote (une bulle par sec) chasse l'oxygène dissous.

Solutions: Catholyte; 15 cm³ sol. 0,6-n. Fe₂(SO₄)₄(NH₄)₂ + 24 H₂O dans H₂SO₄ 4-n.
+ 1 cm³ H₂SO₄ (d = 1,84) + 1 cm³ H₃PO₄ (d = 1,70). Anolyte: K₂SO₄ 5%.

Electrolyse: Verser quelques gouttes d'une solution à 0,01% de K₂Cr₂O₇, pour
oxyder les réducteurs contenus dans le catholyte. Réduire l'excès de cet oxydant par le
Fe²⁺ obtenu coulométriquement. Arrêter l'électrolyse juste au saut de potentiel marquant
le point final. Ajouter au catholyte la solution de dichromate à doser. Titrer coulomé-
triquement, jusqu'au point final. On obtient Q₂ = it₂. Les valeurs de Q₁ et Q₂, ou de t₁
et t₂ si le courant est le même pour les deux opérations, portées dans l'équation ci-dessus,
donnent le rendement de courant.

III. Application de la coulométrie dichromatométrique au dosage du fer.

Principe. Le Fe²⁺ est oxydé par le dichromate obtenu coulomé-
triquement. Le pouvoir oxydant de ce réactif n'est suffisant qu'en
milieu acide (env. 1 volt au pH 0). Dès que le pH dépasse 2, la réac-
tion est trop lente.

Il n'y a pas de variation de pH au cours du dosage (voir p. 1872).
Un indicateur redox signale la fin du dosage. On peut aussi détecter
le point final en mesurant le saut de potentiel d'un couple Pt-W ou
d'une électrode de Pt par rapport à l'électrode de référence Hg/
Hg₂SO₄/K₂SO₄sat.

Détection du point final. L'acide diphenylamine-p-sulfonique (E_{vir.} = 0,84 volt à
pH 0) est l'indicateur convenant le mieux à ce dosage. L'apparition, en solution dichro-
mique, d'une teinte sensible, grise, avant le point final, facilite l'observation du virage.
Incolore au cours du dosage, cet indicateur passe, au point final, par le gris au violet.

La fig. 3a montre le saut potentiométrique obtenu avec les électrodes Pt-W. La
solution contient de l'acide phosphorique pour complexer le Fe³⁺. La flèche indique le

point de virage de l'indicateur (passage du gris au violet). La fig. 3b représente la même expérience mais sans acide phosphorique.

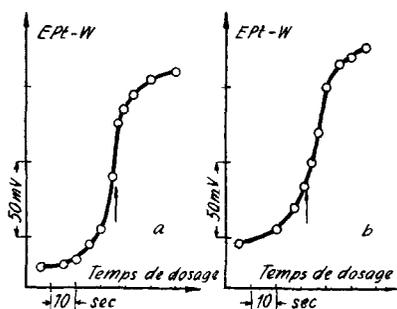


Fig. 3.

En présence d'acide phosphorique, le point d'inflexion du saut potentiométrique et le virage de l'indicateur se confondent. Sans H_3PO_4 , le virage colorimétrique a lieu quelques secondes (3 à 6) avant le point final.

Appareillage. Un coulomètre «Metrohm» fournit les courants constants. Comme récipient, nous avons utilisé la cuve universelle «Metrohm» qui peut être remplacée par un simple béccher muni d'un bouchon (fig. 4).

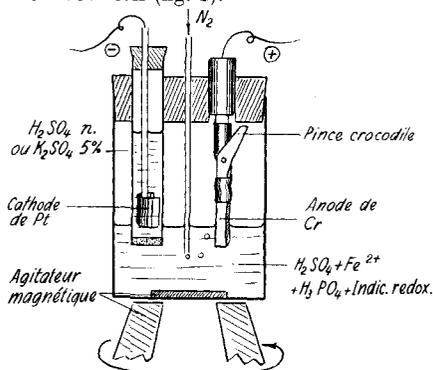


Fig. 4.

Mode opératoire. Solutions. - Analyte: Le Fe^{2+} est dissous dans H_2SO_4 n. (25 à 50 cm^3 ; le volume ne joue pas de rôle) + 0,5 cm^3 H_3PO_4 ($d = 1,70$) + 1 goutte d'une solution à 0,1% d'acide diphenylamine-p-sulfonique. Catholyte: H_2SO_4 n. ou K_2SO_4 5%. Choisir l'intensité du courant en fonction de la prise de Fe^{2+} , par exemple:

Prise de Fe^{2+}	Intensité du courant	Durée approximative du dosage
env. 10 mg	20 mA	env. 30 min
env. 5 mg	20 mA	env. 15 min
env. 1 mg	10 mA	env. 6 min
env. 1 mg	3 mA	env. 20 min
env. 0,1 mg	1 mA	env. 6 min
env. 0,1 mg	0,3 mA	env. 20 min

} pour un rendement de courant de 95% env.

Arrêter le courant lors du virage du gris au violet. Soit t le temps d'électrolyse en sec.

Calculs. Le poids du fer dosé M est donné par l'expression:

$$M = \frac{\eta i \cdot Q \cdot PA \text{ Fe}}{100 \cdot 2 \cdot F}$$

ηi est le rendement de courant en Cr^{6+} (voir p. 1872)

Résultats expérimentaux.

A. *Dosage d'environ 10 mg de fer* (tableau V). Nous prenons à chaque essai, 25 cm³ d'une solution renfermant 2,9212 g/l de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (*Merck* pro anal.) dans H_2SO_4 n. et nous ajoutons 0,5 cm³ H_3PO_4 conc. i (constant) = 20 mA. ηi de l'anode = 95%. Cette solution n'étant pas stable, nous en vérifions le titre par un dosage volumétrique.

Tableau V.
Dosage d'env. 10 mg de fer.

Dosage coulométrique	Dosage volumétrique	Différence en %
10,19 mg	10,15 mg	+ 0,4
10,14 mg	10,15 mg	- 0,1
10,16 mg	10,15 mg	+ 0,1
10,01 mg	10,05 mg	- 0,4
10,00 mg	10,05 mg	- 0,5
10,64 mg	10,61 mg	+ 0,3
10,12 mg	10,15 mg	- 0,3
10,12 mg	10,15 mg	- 0,3
10,06 mg	10,05 mg	+ 0,1
10,04 mg	10,04 mg	0,0
10,03 mg	10,04 mg	- 0,1

Tableau VI.
Dosage d'environ 100 γ de fer.

Dosage coulométrique		Ecart en % par rapport à la moyenne	
Série I	Série II	Série I	Série II
116	110	+ 0,4	- 4,1
118	116	+ 2,2	+ 1,1
110	118	- 4,8	+ 2,9
116	113	+ 0,4	- 1,5
110	116	- 4,8	+ 1,1
116	110	+ 0,4	- 4,1
121	116	+ 4,8	+ 1,1
116	113	+ 0,4	- 1,5
116	110	+ 0,4	- 4,1
116	113	+ 0,4	- 1,5
116	113	+ 0,4	- 1,5
116	113	+ 0,4	- 1,5
moy. 115,5	130		+ 13,3
	110		- 4,1
	113		- 1,5
	121		+ 5,5
	110		- 4,1
	118		+ 2,9
	moy. 114,7		

B. *Dosage d'environ 100 γ de fer* (tableau VI). Pour ne pas trop diluer, nous avons utilisé la micro-cuve «Metrohm» qui permet d'électrolyser 10 cm³ d'anolyte. Prise: 10 cm³ d'une solution de sel de *Mohr* (0,7303 g/l) dans H₂SO₄ n. + 0,05 cm³ de H₃PO₄. Le dosage volumétrique de si petites quantités de fer ne pouvant servir de référence, nous nous sommes contentés de déterminer la reproductibilité de la méthode.

Dans le cas du dosage de 10 mg de fer, le calcul statistique indique une différence max. de $\pm 0,64\%$ (intervalle fiduciaire). Seuil de sécurité 95%. Dans les dosages de 100 γ de fer, l'intervalle fiduciaire vaut $\pm 6\%$ pour la série I et $\pm 9,5\%$ pour la série II (seuil de sécurité 95%).

Ces dosages ont été effectués sans précautions spéciales, comme on le fait pour des analyses courantes. On peut améliorer les résultats en travaillant avec plus de minutie (en évitant l'oxydation à l'air du Fe (II) et l'apport de poussières).

RÉSUMÉ.

Il est proposé une méthode coulométrique à courant constant qui permet de préparer des solutions titrées de dichromate par une simple mesure de temps. Le procédé consiste à effectuer l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique en utilisant une anode de chrome et une cathode de platine. Une étude approfondie a montré que, si le rendement de courant n'est pas de 100%, il est indépendant de la densité de courant et ne varie que faiblement avec le pH. Le mécanisme de l'oxydation est examiné. Ces diverses recherches permettent de conclure que la dichromatométrie coulométrique est possible; une application en est donnée sous forme d'un procédé de dosage rapide du fer, n'exigeant pas de solution titrée pour des quantités de ce métal comprises entre 100 γ et 10 mg. La précision de la méthode est étudiée.

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

223. Die Reduktion des Isodigitoxigenins nach *Wolff-Kishner*.

Glykoside und Aglykone, 163. Mitteilung¹⁾

von O. Schindler und T. Reichstein.

(14. IX. 56.)

Einer der wichtigsten Schritte beim Konstitutionsbeweis des Aldosterons²⁾ bestand in der Reduktion der potentiellen Aldehydgruppe im Lacton Nr. 880 (II) mit Hydrazin und NaOC₂H₅ nach *Wolff-Kishner*. – Diese Reaktion lieferte ein Gemisch. Nach Methylierung und Acetylierung der Reaktionsprodukte konnte der für die Konstitutionsbestimmung massgebende Ester Nr. 883 (I) zwar in reiner Form erhalten werden, die Ausbeute war aber gering. In grösserer

¹⁾ 162. Mitteilung: A. Katz, *Experientia* **12**, 285 (1956).

²⁾ S. A. Simpson, J. F. Tail, A. Wettstein, R. Neher, J. v. Euw, O. Schindler & T. Reichstein, *Helv.* **37**, 1200 (1954).