

Archive ouverte UNIGE

https://archive-ouverte.unige.ch

Article scientifique

Article

1943

Published version

Open Access

This is the published version of the publication, made available in accordance with the publisher's policy.

L'éthylxanthate de potassium comme réactif analytique

Wenger, Paul Eugène Etienne; Besso, Z.; Duckert, Roger

How to cite

WENGER, Paul Eugène Etienne, BESSO, Z., DUCKERT, Roger. L'éthylxanthate de potassium comme réactif analytique. In: Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta, 1943, vol. 31, n° 3, p. 145–148. doi: 10.1007/BF01424136

This publication URL: https://archive-ouverte.unige.ch/unige:106547

Publication DOI: <u>10.1007/BF01424136</u>

© This document is protected by copyright. Please refer to copyright holder(s) for terms of use.

Sonderabdruck aus Band XXXI, Heft 3 der

MIKROCHEMIE verbunden mit MIKROCHIMICA ACTA

Schriftleitung:

A. A. Benedetti-Pichler, W. F. Ehret, J. W. Matthews, F. Hecht Springer-Verlag in Wien Alle Rechte vorbehalten

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

L'éthylxanthate de potassium comme réactif analytique.

Par

P. Wenger, Z. Besso et R. Duckert.

(Reçu le 30 juin 1943.)

Les xanthates, et notamment l'éthylxanthate de potassium, peuvent être considérés comme des réactifs analytiques permettant l'identification ou la séparation d'un certain nombre d'éléments du groupe de l'hydrogène sulfuré. Une étude bibliographique nous a permis de nous rendre compte que déjà en 1862¹ il est fait une description des xanthates des métaux suivants: nickel, cobalt, chrome, fer, mercure, étain, bismuth, antimoine et arsenic. Plus tard, d'autres auteurs étudient l'éthylxanthate de potassium comme réactif de l'analyse qualitative² ou donnent la constitution des composés formés avec les éléments métalliques.³

Enfin, du point de vue quantitatif, il existe un certain nombre de méthodes qui utilisent les xanthates volumétriquement ou gravimétriquement, entre autres: le dosage volumétrique du cuivre;⁴ le dosage du sulfure de carbone par formation de xanthate et précipitation comme xanthate de cuivre;⁵ le dosage des xanthates solubles par alcali-acidimétrie;⁶ l'analyse des xanthates solubles par précipitation au sulfate

¹ H. Hlasiwetz, Ann. 122, 88 (1862).

² J. V. Dubsky, J. prakt. Chem [2] 90, 116 (1914). — L. Compin, Bull. Sci. pharmacol. 27, 129 (1920); Chem. Zbl. 1920 IV, 314. — I. A. Koten, Chemist-Analyst 48, 6 (1926); Chem. Zbl. 1927 I, 2222. — J. V. Tamchyna, Mikrochem. 9, 229 (1931).

³ E. Biilmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 2184 (1902). — M. Ragg, Chem.-Ztg. 32, 630, 654, 677 (1908). — A. Hebert, Bull. Soc. Chim. [4] 9, 523 (1911). — J. V. Tamchyna, Mikrochem., l. c. — Th. Lieser et W. Nagel, Ann. 495, 235 (1932).

⁴ B. Oddo, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [5] 12 II, 435 (1903); Chem. Zbl. 1903 II, 395.

⁵ E. S. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 28, 1209 (1906). — E. P. Harding et J. Doran, J. Amer. chem. Soc. 29, 1476 (1907).

⁶ B. Holmberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 3853 (1913).

de cuivre, puis décomposition du xanthate de cuivre et titration volumétrique; le dosage iodométrique des xanthates solubles; la séparation du cobalt et du nickel; le dosage de petites quantités de molybdène dans le tungstène et le dosage colorimétrique du molybdène.

Ces renseignements nous ont donné l'idée d'étudier le problème des xanthates d'une façon générale et systématique dans le but, soit d'établir une méthode d'analyse qualitative permettant l'utilisation de l'éthyl-xanthate comme réactif, soit l'élaboration de méthodes de séparation pour les éléments lourds.

A titre d'orientation, nous publions aujourd'hui un premier mémoire dans lequel nous donnons un tableau du comportement qualitatif d'un certain nombre d'éléments vis-à-vis de l'éthylxanthate de potassium. D'autre part, nous donnons la description d'une méthode qui nous permet de séparer, d'une façon très aisée, le cuivre d'avec le zinc par l'emploi de xanthate.

Après cette étude qualitative rapide, nous avons entrepris la mise au point de séparations et nous avons choisi, comme premier exemple, la séparation du cuivre et du zinc (par voie microchimique).

Séparation cuivre-zinc au moyen de l'éthylxanthate de potassium.

Principe: En solution faiblement ammoniacale, l'éthylxanthate de cuivre précipite quantitativement, tandis que le zinc est sous la forme d'un complexe et ne précipite pas.

$$\begin{bmatrix} S = C & C \\ S - & C \end{bmatrix}^2 C u^2.$$

Mode opératoire: Pour cette détermination, nous nous sommes servis de la technique d'Emich, c'est-à-dire de baguette filtrante, et voici les conditions techniques par lesquelles nous avons obtenu d'excellents résultats:

Dans un microbécher en verre d'Iéna (hauteur 55 mm, diamètre $18\,\mathrm{mm}$), préalablement taré avec la baguette filtrante, on introduit exactement 1 cc d'une solution de sulfate de cuivre, dont le titre est $2,003\,\mathrm{mg}$, et 1 cc de solution de sulfate de zinc de titre $2,031\,\mathrm{mg}$ et enfin 2 cc d'eau bidistillée et 10 gouttes d'ammoniaque à 10% (il faut, pendant

¹ W. S. Calcott, F. L. English et F. B. Downing, Engng. Min. J. 118, 980 (1924); Chem. Zbl. 1925 I, 1233.

² J. A. Schtscherbakowa, Chem. Zbl. 1936 I, 4338. — M. P. Matuszak, J. Amer. chem. Soc. 53, 4451 (1931).

³ L. Compin, Bull. Sci. pharmacol. 27, 129 (1920); Chem. Zbl. 1920 IV, 314.

⁴ D. Hall, J. Amer. chem. Soc. 44, 1462 (1922).

⁵ S. L. Malowan, Z. anorg. allg. Chem. 108, 73 (1919).

Couleur des précipités obtenus avec l'éthylxanthate de potassium.

Cations en réaction	Solution neutre	Solution acide (HCl ou H ₂ SO ₄ dilué)	Solution alcaline (KOH ou NaOH)		Solution ammoniacale concentrée	Solution de cyanure de potassium	Observations
$ m Ag^+$ $ m Hg^+$	jaune canari noir	jaune canari noir	noir gris	jaune canari noir	jaune canari noir gris	0 gris	Noircit rapidement à l'air. Le précipité en solution alcaline est soluble à chaude.
Hg ⁺⁺	blanc	blane	jaune orange	brun noir	brun noir	0	En solution neutre ou acide, le précipité reste blanc.
Pb++	jaune clair	jaune clair	0 *	jaune clair	jaune clair	blanc	
Bi+++	jaune canari	jaune canari	rose	rose	jaune	jaune canari	
Cd++	blanc	0	0	0	0	0	En solution ammoniacale chaude le précipité vire vers le jaune.
Cu+	jaune d'or	jaune d'or	jaune d'or	jaune d'or	trouble	0	Soluble dans l'acide nitrique concentré.
Cu++	instable				9		Se transforme en xanthate de cuivre monovalent.
As+++	blanc	blanc	0	0	0	0	
Sb+++	blanc	blanc	0	blane	blanc	blane	Soluble dans l'ammoniaque concentrée en présence d'acide tartrique.
Sn^{++}	crème	crème	0	crème	trouble	0	
Ni++	brun rouge	brun rouge	0	0	0	0	
Co++	noir	gris vert	0	gris vert	0	0	La solubilité dans l'ammoniaque n'est pas totale.
Mn^{++}	0	0	0	0	0	0	
Fe++	- ŏ	0	0	0	0	0	
Fe+++	brun noir	brun noir	0	0	0	0	Soluble dans les acides concentrés.
Cr+++	0	0	0	0	0	0	
CrO4	ŏ	brun vert	0	0	0	0	
Al+++	0	0	-0	0	0	0	
Zn++	blane	0	0	0	ő	0	

Remarques: Les signes 0 indiquent la seule réaction de l'ion dans le milieu considéré. Tous les essais ont été effectués à la température ordinaire.

ces opérations, mettre la baguette de côté). S'il se forme un précipité au premier moment, on le voit disparaître grâce à la formation de complexes.

On ajoute alors 1 cc de solution aqueuse d'éthylxanthate de potassium à 2%; on agite; on laisse déposer 20 minutes et on filtre avec la baguette filtrante en aspirant la liqueur contenant le zinc; il faut s'arranger pour que celle-ci arrive dans une éprouvette permettant de recueillir tout le liquide. On lave le précipité de cuivre 4 ou 5 fois avec 1 cc d'eau bidistillée froide. Le cuivre est ainsi quantitativement séparé du zinc et l'on peut alors le doser par une des méthodes connues.

Dosage du zinc: La liqueur qui provient de la filtration de l'éthylxanthate de cuivre est transvasée dans une capsule à fond plat, en verre
d'Iéna, de la contenance de 30 cc environ. On ajoute également la liqueur
de lavage et on évapore à sec après avoir ajouté 2 cc d'eau régale pour
détruire complètement l'excès de xanthate. Après évaporation, on refroidit la capsule, on ajoute, avec précautions, 2 cc d'eau régale en couvrant aussi vite que possible la capsule. On chauffe alors doucement,
on rince le verre de montre et on évapore à sec. Le résidu qui contient
le zinc est traité par quelques gouttes d'eau bidistillée chaude; on transvase alors cette liqueur dans un bécher taré, en rinçant la capsule avec
1,5 cc d'eau au maximum. Le volume total dans le bécher ne doit pas
dépasser 2 cc; si tel n'était pas le cas, il faudrait évaporer pour ramener
à ce volume.

On précipite alors le zinc par la méthode à la 8-hydroxyquinoléine, telle qu'elle est décrite dans l'article de Cimerman et Wenger.¹

A titre d'exemple, nous donnons les résultats de 3 analyses qui montrent que la méthode est excellente.

Prise mg	Précipité de zinc mg	Zinc trouvé mg	Différence mg	Différence %
2,031	10,95	2,024	0,007	$ \begin{array}{r} -0,35 \\ +0,30 \\ +0,40 \end{array} $
2,031	11,02	2,037	+ 0,006	
2,031	11,04	2,039	+ 0,008	

¹ Ch. Cimerman et P. Wenger, Mikrochem. 24, 148 (1938).