UNIVERSITÉ DE GENÈVE

Archive ouverte UNIGE
https://archive-ouverte.unige.ch

Article scientifique | Article | 1948

Published version | Open Access

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

Un dosage colorimétrique du cuivre

Monnier, Denys; Pardova, Inga; Wenger, Paul Eugène Etienne

How to cite

MONNIER, Denys, PARDOVA, Inga, WENGER, Paul Eugène Etienne. Un dosage colorimétrique du cuivre. In: Analytica Chimica Acta, 1948, vol. 2, p. 30–35. doi: 10.1016/S0003-2670(01)93762-6

This publication URL: https://archive-ouverte.unige.ch/unige:106538
Publication DOI: 10.1016/S0003-2670(01)93762-6

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

Reprinted from
Analytica Chimica Acta
2 (1948) p. 30 - 35

Un dosage colorimétrique du cuivre

par

D. MONNIER, I. PARDOVA ET P. E. WENGER
Laboratoire de Chimie Analytique et de Microchimie, Université, Genève (Suisse)

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, INC.
NEW YORK AMSTERDAM LONDON BRUSSELS

UN DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU CUIVRE

par

D. MONNIER, I. PARDOVA ET P. E. WENGER

Laboratoire de Chimie Analytique et de Microchimie, Université, Genève (Suisse)

Nous avons précédemment établi deux méthodes de dosage colorimétrique (spectrophotométrique) : l'un pour l'anion fluorhydrique, l'autre pour le borax.

Poursuivant nos recherches dans ce domaine, nous proposons aujourd'hui une analyse rapide du cuivre.

Il existe plusieurs méthodes de dosage spectrophotométrique du cuivre : méthode à l'ammoniaque, au diéthyldithiocarbamate de sodium, à la dithizone, etc. . .

Plusieurs de ces procédés, qui donnent d'ailleurs d'excellents résultats, exigent qu'on travaille dans des limites de p_H bien déterminées. Nous proposons ici une méthode rapide, qui n'exige pas un ajustement de p_H et qui, en l'absence de fer, aluminium, molybdène, cobalt peut, en général, s'effectuer sans séparation préalable.

Elle est moins sensible que la méthode à la dithizone, mais beaucoup plus que celle à l'ammoniaque ou à l'acide chlorhydrique. Les résultats sont reproductibles, à condition, toutefois, d'effectuer les mesures colorimétriques après un temps déterminé et fixe.

1. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Une solution saturée de thiocyanate de potassium dans l'acétone dissout le chlorure de cuivre (II). Il se forme un composé cuivre-thiocyanate qui colore la solution en rouge brun. Le principal inconvénient de la méthode provient de ce que le composé obtenu n'est pas très stable. Au bout de quelques minutes déjà, on constate une légère altération de la couleur qui provient de la réduction de cuivre (II) en cuivre (I).

Néanmoins, on obtient des résultats tout à fait reproductibles, si l'on effectue la mesure colorimétrique rapidement et toujours après le même temps, 10 à 12 minutes par exemple, après le début de la mise en solution dans l'acétone.

Il est nécessaire de travailler en milieu anhydre, car, si on ajoute de très petites quantités d'eau au composé (qui est en solution dans l'acétone), on constate un affaiblissement sensible de la coloration.

2. SOLUTIONS UTILISÉES POUR L'ÉTABLISSEMENT DE LA COURBE D'ÉTALONNAGE

Solution I : Solution à 10 % de thiocyanate de potassium dans l'acétone (solution saturée).

Solution II: Solution standard de chlorure de cuivre (II). Cette solution renferme exactement 0.368 g de cuivre par litre (dosage électrolytique).

Dans les conditions actuelles de nos recherches, la solution n'est pas assez acide pour éviter le phénomène d'hydrolyse, elle ne peut être conservée plus d'une semaine, car la concentration des ions Cu · · diminue sensiblement avec le temps.

3. CHOIX DU FILTRE

Le choix du filtre revêt une grande importance car, de lui dépend, en partie du moins, la sensibilité de la méthode et, d'autre part, un filtre convenable permet d'effectuer l'analyse en présence de certaines substances colorées. C'est ainsi que nous avons travaillé avec le filtre 4 vert, S 53 du spectrophotomètre PULFRICH. Ce filtre présente, d'une part, une absorption maximum de notre coloration et, d'autre part, il n'absorbe que faiblement les rayons verts et jaunes, ce qui permet le dosage du cuivre en présence de nickel et de chrome, si ces derniers éléments ne se trouvent pas en trop grande quantité.

4. ÉTABLISSEMENT DE LA COURBE D'ÉTALONNAGE

Toutes les opérations doivent être conduites en milieu anhydre, le composé formé n'étant pas stable en présence d'eau.

On évapore à sec, dans de petites capsules de verre, successivement 1, 2, 3 . . . ml de la solution II. On reprend par la solution saturée de thiocyanate dans l'acétone (solution I), on filtre sur filtre sec la solution qui est parfois légèrement trouble, on lave avec la solution I jusqu'à disparition de la coloration rouge brun du filtre. Le filtrat et le liquide de lavage sont reçus dans un ballon jaugé et sec de 50 ml. On complète au trait de jauge avec la solution I, puis on effectue la mesure spectrophotométrique 10 à 12 minutes après le début de l'opération. Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau ci-dessous:

TABLEAU I

Volume en ml de la solution II	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration du Cu en mg/l	3.68	7.36	14.72	22.08	29.44	36.75	44.10	51.45	58.88
D	0.42	0.59	1.265	1.89	0.855	1.065	1.27	1.47	1.69
Longueur de la cuve en cm	5	3	3	3	1	1	1	1	1
K	0.085	0.196	0.42	0.63	0.855	1.065	1.27	1.47	1.69

COURBE I

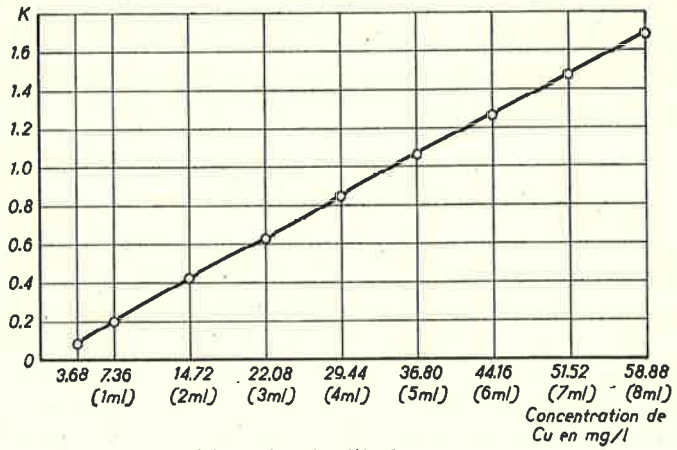

Fig. 1. Courbe d'étalonnage

Dans les conditions de l'expérience, l'erreur maximum est de 6 %. La courbe I montre que le phénomène obéit à la loi de BEER dans les limites des concentrations données.

D = Densité
K = Coefficient d'extinction
ε = Coefficient d'extinction moléculaire
C = Concentration en mg/l
L = Longueur de la cuve en cm

$$D = \text{Log.}\frac{I_o}{I} = \varepsilon c \cdot L$$

$$\varepsilon c = K$$

5. VARIATION DE LA COLORATION EN FONCTION DU TEMPS

On évapore 2.75 ml de la solution II et on procède selon la méthode déjà indiquée. La variation de K a été mesurée en fonction du temps. Une première lecture est faite 10 minutes après la mise en solution. Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau II et sur la courbe II.

TABLEAU II

Temps en minutes	10	15	20	25	30	35
K	0.58	0.57	0.54	0.52	0.50	0.485

Une différence de 3 minutes dans le temps qui s'écoule entre la mise en solution et la lecture ne détermine pas une erreur appréciable du point de vue pratique.

COURBE II

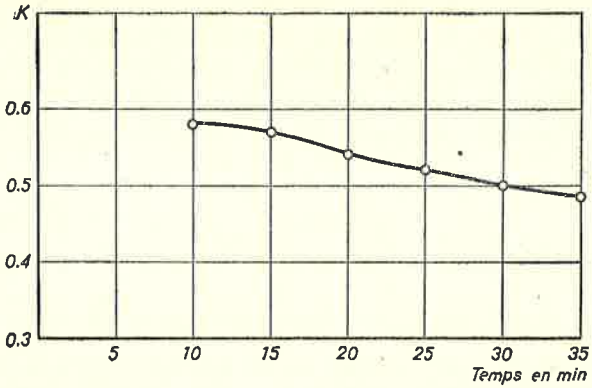

Fig. 2, Variation de la coloration en fonction du temps.

6. SENSIBILITÉ

Le coefficient d'extinction moléculaire moyen pour le composé cuivre-thiocyanate en solution dans l'acétone, est de 1810. Si on le compare à ceux donnés par S. E. G. ASHLEY[1] et reporté dans le tableau III, on constate que la méthode que nous préconisons présente une bonne sensibilité. Ce fait est encore plus apparent si on calcule pour les diverses méthodes la variation qu'il faut apporter dans la concentration, exprimée en molg/l, par exemple, pour déterminer une différence de 0.01 dans la valeur de K (limite de précision du spectrophotomètre PULFRICH).

Les valeurs obtenues se trouvent dans la troisième colonne du tableau III.

TABLEAU III

Méthodes	ε	Variation de concentrations qui provoquent une différence de 0.01 dans la valeur de K
cuivre-ammoniaque	54.9	11.6 molg/l
cuivre-éthylène-diamine	66.5	9.6 –do–
cuivre-acide-chlorhydrique concentré . . .	515	1.23 –do–
cuivre-diéthyl-dithio-carbamate de sodium	531	1.18 –do–
cuivre-thiocyanate (acétone)	*1 810*	*0.35 –do–*
cuivre-dithizone	21 800	0.0292 –do–

7. IONS GENANTS

Les chlorures de nombreux éléments, très peu solubles dans la solution acétone-thiocyanate ne gênent pas.

Par contre, l'analyse ne peut se faire sans une séparation préalable des chlorures

[1] *Ind. Eng. Ch. Anal. Ed.*, 11 (1939) 72.

de fer (III) et (II), car ils donnent une coloration rouge à la solution en se dissolvant partiellement. Un phénomène identique se produit avec le chlorure de cobalt (coloration bleue), le chlorure de molybdène (coloration orange).

Le chlorure de chrome (III) (coloration verdâtre) et le chlorure de nickel (coloration vert-bleu) ne gênent que s'ils sont en grande quantité, car dans les conditions de l'expérience, les rayons traversant le filtre 4 sont très peu absorbés par ces solutions.

Applications

Pour illustrer ce qui précède nous donnons deux exemples pris parmi les alliages de cuivre;

a) soit à déterminer la teneur en cuivre dans un alliage de composition suivante;

Cu : 58.3% — Zn : 27.61% — Mn : 0.19% — Ni : 12.51%
Fe : 0.34% — Pb : 0.89%

On dissout 0.1 g d'alliage dans quelques ml d'eau régale. On évapore à sec et on reprend par un peu d'acide chlorhydrique dilué. On filtre dans un ballon de 100 ml et on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée (solution A). Dans le cas particulier, l'élimination du Fe (III) n'est pas nécessaire: il n'est pas en quantité suffisante pour provoquer des erreurs. Il en est de même pour le nickel. Quant au zinc, il donne, avec la solution I, (thiocyanate de potassium dans l'acétone) un précipité blanc qu'on élimine par filtration. Pour un alliage de ce genre, l'analyse peut donc être faite directement, sans séparation préalable.

On prélève, de cette solution A, 5 ml qu'on introduit dans une petite capsule de verre: on évapore à sec au bain-marie, on sèche dans l'étuve pendant quelques minutes, puis on reprend le résidu par la solution I. On introduit la liqueur obtenue dans un ballon de 50 ml, on complète au trait de jauge et on détermine l'absorption au colorimètre.

Résultat; Filtre 4 ; D = 1.7 K = 1.7 Longueur de la cuve ; 1 cm

Reportant cette valeur sur le graphique, on détermine la teneur en cuivre: 58.9 %.

Remarque

On réserve en général la méthode spectrophotométrique pour des teneurs en cuivre ne dépassant pas 2 à 5 %, car la précision diminue avec les pourcentages croissants. Pour les très faibles teneurs en cuivre par contre, la méthode donne des résultats très précis.

Pour les raisons déjà indiquées, l'analyse doit se faire au plus tard dans les quelques jours qui suivent la mise en solution de l'alliage (solution A).

b) Soit à doser le cuivre dans l'alliage suivant;

Sn : 39.9 % — Pb : 57.6 % — Cu : 2.4 % — Fe : traces

On dissout 0.5 g de cet échantillon dans l'eau régale; on évapore à sec. On reprend par HNO_3 dilué pour précipiter l'acide stannique: on évapore à sec et

on ajoute de l'eau chaude. Le chlorure de cuivre et le chlorure de plomb passent en solution, on filtre à la trompe, on lave avec un peu d'eau chaude: on introduit le filtrat et les eaux de lavage dans un ballon jaugé de 50 ml, et on complète au trait de jauge. La suite des opérations est identique à celles effectuées dans l'analyse précédente.

Filtre 4
D = 1.83
Longueur de la cuve = 3 cm
K = 0.61
Résultat obtenu sur le graphique: Cu = 2.2 %.

RÉSUMÉ

Nous avons établi une méthode colorimétrique rapide pour le dosage du cuivre en partant du chlorure de cuivre (II) anhydre et en le dissolvant dans une solution de thiocyanate de potassium dans l'acétone. Le composé formé est coloré en rouge et permet une détermination au spectrophotomètre.

SUMMARY

A rapid colorimetric method for the determination of copper has been established by dissolving anhydrous copper (II) chloride in a solution of potassium thiocyanate in acetone. The complex produced has a red colour and allows the determination to be carried out by spectrophotometry.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir haben eine kolorimetrische Schnellmethode zur Kupferbestimmung ausgearbeitet, wobei von wasserfreiem Kupfer (II) chlorid ausgegangen wird und dies in einer Lösung von Kaliumrhodanid in Azeton gelöst wird. Der dabei gebildete Komplex ist rot gefärbt und ermöglicht eine Bestimmung mit Hilfe des Spektrofotometers.

Reçu le 24 octobre 1947