



Article scientifique

Article

1923

Published version

Open Access

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

Contribution à l'étude du dosage du cuivre et de la séparation de cet
élément d'avec le cadmium

Wenger, Paul Eugène Etienne; Dürst, Nicolas

How to cite

WENGER, Paul Eugène Etienne, DÜRST, Nicolas. Contribution à l'étude du dosage du cuivre et de la séparation de cet élément d'avec le cadmium. In: Helvetica chimica acta, 1923, vol. 6, n° 4, p. 642–647.
doi: 10.1002/hlca.19230060168

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:94862>

Publication DOI: [10.1002/hlca.19230060168](https://doi.org/10.1002/hlca.19230060168)

**Contribution à l'étude du dosage du cuivre et de la
séparation de cet élément d'avec le cadmium**

par

P. Wenger et N. Dürst.

(29. V. 23.)

Au cours d'une étude ayant comme but de préciser les conditions exactes du dosage du cuivre et de la séparation de cet élément d'avec le cadmium, nous avons fait une série de remarques à propos des méthodes utilisées en pratique. Ces remarques découlant directement

de nos expériences de laboratoire, nous pensons qu'elles peuvent être utiles à l'analyste et nous les publions ci-après.

1^o Dosage comme oxyde cuivrique, CuO.

Lorsqu'on exécute cette méthode, qui consiste à précipiter le cuivre d'une solution par la soude caustique, on opère généralement soit en capsule de porcelaine, soit en becher de verre. La solution alcaline attaque ces récipients et l'oxyde cuivrique pesé donne toujours des résultats trop élevés. Nous avons tenu à déterminer exactement la quantité de silice entraînée dans le précipité et voici nos résultats:

Précipitation dans une capsule en porcelaine.

Employé: **0,99884** gr. de sulfate de cuivre cristallisé.

CuO obtenu brut:	0,3196 gr. %	bruts: 100,42	CuSO ₄ . 5 H ₂ O
SiO ₂ entraînée:	0,0010 gr. %	0,315	SiO ₂
CuO sans silice:	0,3186 gr. %	nets: 100,105	

Employé: **0,99884** gr. de sulfate de cuivre cristallisé.

CuO obtenu brut:	0,3192 gr. %	bruts: 100,29	CuSO ₄ . 5 H ₂ O
SiO ₂ entraînée:	0,0009 gr. %	0,28	SiO ₂
CuO sans silice:	0,3183 gr. %	nets: 100,01	

Précipitation en becher ordinaire.

Employé: **0,99884** gr. de sulfate de cuivre cristallisé.

CuO obtenu brut:	0,3185 gr. %	bruts: 100,07	CuSO ₄ . 5 H ₂ O
SiO ₂ entraînée:	0,0002 gr. %	0,06	SiO ₂
CuO sans silice:	0,3183 gr. %	nets: 100,01	

Employé: **0,99884** gr. de sulfate de cuivre cristallisé.

CuO obtenu brut:	0,3187 gr. %	bruts: 100,130	CuSO ₄ . 5 H ₂ O
SiO ₂ entraînée:	0,0003 gr. %	0,095	SiO ₂
CuO sans silice:	0,3184 gr. %	nets: 100,035	

Précipitation dans un becher de verre de Jéna.

Employé: **0,99884** gr. de sulfate de cuivre cristallisé.

CuO obtenu brut:	0,3184 gr. %	bruts: 100,035	CuSO ₄ . 5 H ₂ O
SiO ₂ entraînée:	0,0002 gr. %	0,06	SiO ₂
CuO sans silice:	0,3182 gr. %	nets: 99,975	

Par conséquent, si l'on emploie cette méthode pour le dosage du cuivre, il faut toujours doser la silice et en tenir compte dans le résultat final. Nous recommandons également de précipiter en solution neutre, pas trop diluée et de ne pas calciner trop fortement.

2^o Dosage comme sulfure cuivreux, Cu₂S.

On précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré de sa solution acidulée par l'acide sulfurique. Le sulfure de cuivre est transformé, dans un

creuset de *Rose* en présence de soufre et dans un courant d'hydrogène, en sulfure cuivreux.

La méthode donne de bons résultats si on a soin :

- 1^o de précipiter dans une solution acide, de concentration favorable, (5 cm³ d'acide sulfurique D=1,84 pour 100 cm³ solution);
 - 2^o d'observer les conditions nécessaires pour une bonne filtration;
 - 3^o lors de la transformation en sulfure cuivreux, de ne pas chauffer fortement. (Il ne faut pas dépasser le rouge sombre.)
- 3^o *Dosage d'après Rivot, comme sulfocyanure cuivreux, CuCNS.*

Ce dosage consiste à précipiter le cuivre de sa solution, en présence de l'acide sulfureux, par le sulfocyanure de potassium et le doser comme sulfocyanure cuivreux.

Nous sommes arrivés toujours à des résultats trop faibles, par conséquent à notre avis, la méthode n'est pas à recommander.

4^o *Méthode de J. Girard*¹⁾.

Dosage comme Cu₂S après précipitation par l'hyposulfite de sodium.

Cette méthode consiste à précipiter le cuivre de sa solution par l'hyposulfite de sodium à l'ébullition. Il se forme du sulfure cuivreux que l'on peut facilement doser. Pour le cuivre seul la méthode est à recommander; par contre, lorsqu'on l'applique à la séparation du cuivre d'avec le cadmium, il est à remarquer que, si l'on ne fait qu'une précipitation, il reste toujours un peu de cadmium avec le cuivre. On obtient de bons résultats si l'on redissout le sulfure de cuivre précipité et si on répète la précipitation au moyen de l'hyposulfite.

5^o Les méthodes de :

*W. Vaubel*²⁾: Ajouter à la solution contenant le cuivre de l'ammoniaque jusqu'à coloration *bleue-foncée*, puis porter à l'ébullition pour précipiter l'oxyde cuivrique;

*P. Jannasch et Oskar Routala*³⁾: Précipitation du cuivre par l'eau oxygénée, en solution alcaline et en présence de sucre de canne, doser comme CuO;

¹⁾ C. 1900, I. 66; Annales de chim. analyt. appl. 4, 382 (1899).

²⁾ Fr. 49, 314 (1910); Z. ang. Ch. 22, 1716 (1909).

³⁾ B. 45, 598—604 (1912); C. 1912, I. 1335.

A. Bayer¹⁾ (*Purgatti*)²⁾. Précipitation du cuivre par le chlorhydrate d'hydroxylamine, filtration sur de l'amianté dans un tube de verre difficilement fusible et calcination dans un courant d'air;

Par le «*Cupferron*»³⁾: Aciduler la solution contenant le cuivre par de l'acide acétique, précipiter le cuivre par le «*Cupferron*» en présence d'acétate d'ammonium, ce qui donne du nitroso-phénylhydroxylamine de cuivre $C_6H_5N \cdot NO \cdot OCu$, qu'on transforme par calcination en CuO qu'on pèse;

P. Jannasch et Biedermann⁴⁾: Précipitation du cuivre par le sulfate d'hydrazine, dosage comme cuivre métallique ou comme oxyde cuivrique, donnent en général de bons résultats. Mais nous ne pensons pas qu'elles présentent des avantages sur les méthodes classiques, tant au point de vue du dosage du cuivre qu'au point de vue de sa séparation d'avec d'autres éléments.

Par contre, la méthode de

P. B. Dallimore⁵⁾: Précipitation du cuivre par l'acide hypophosphoreux et dosage comme cuivre métallique ou comme oxyde, est à notre avis excellente, soit pour le dosage du cuivre seul, soit pour la séparation d'avec le cadmium d'après Mawrow et Muthmann⁶⁾. Les résultats ci-après ont été obtenus en traitant la solution contenant le cuivre et le cadmium par de l'acide hypophosphoreux à 25%.

On chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que le dégagement de l'hydrogène ait cessé. Le précipité de cuivre métallique spongieux se rassemble. Au début il se forme un précipité brun-rouge, qui, au moment où la température dépasse 60° C, est réduit en cuivre métallique. On filtre sur un Gooch ou sur un filtre gravimétrique, on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther, on sèche à 100° C et on pèse. On peut également transformer le cuivre métallique par calcination en oxyde cuivrique, et c'est sous cette forme que nous l'avons dosé. S'il y a du cadmium, il se trouve dans le filtrat d'où il est précipité par l'hydrogène sulfuré et transformé comme d'ordinaire en sulfate de cadmium anhydre et pesé sous cette forme.

¹⁾ Fr. 51, 729 (1912).

²⁾ G. 26, II. 559 (1896).

³⁾ R. Fresenius, Fr. 50, 35—43 (1911); H. Biltz und O. Hödke. Z. an. Ch. 66, 426 (1910); O. Baudisch, Ch. Z. 33, 1298 (1909).

⁴⁾ B. 33, 631 (1900); C. 1900, I. 786.

⁵⁾ Pharm. Journal [4] 29, 271 (1909); C. 1909, II. 1897.

⁶⁾ Z. an. Ch. 11, 268 (1896).

Voici les résultats que nous avons obtenus :

No.	Substance en mgr.	employée	Trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Erreur relative en %	%
1		499,42 ¹⁾	499,61	+ 0,19	+ 0,04	100,04
2	Sulfate de cuivre crist.	499,42	501,50	+ 2,08	+ 0,42	100,42
3		499,42	499,30	- 0,12	- 0,025	99,975
4		499,42	499,93	+ 0,51	+ 0,10	100,10
5		499,42	500,06	+ 0,64	+ 0,13	100,13
6		499,42	499,28	- 0,14	- 0,03	99,97
7		499,42	500,84	+ 1,42	+ 0,28	100,28
1			513,00	512,61	- 0,39	- 0,076
2	Sulfate de cadmium crist.	513,00	511,87	- 1,13	- 0,22	99,78
3		513,00	512,37	- 0,63	- 0,125	99,875
4		513,00	512,73	- 0,27	- 0,053	99,947
5		513,00	512,50	- 0,50	- 0,10	99,9
6		513,00	512,61	- 0,39	- 0,076	99,924
7		513,00	512,86	- 0,14	- 0,018	99,982

Cette méthode est très rapide et d'une exécution facile, elle fournit, comme on le voit, des résultats aussi exacts que ceux de l'électrolyse.

De ces différentes constatations nous préconisons surtout pour le dosage du cuivre les méthodes suivantes :

- 1^o Dosage comme *oxyde cuivrique*, en précipitant le cuivre par la potasse caustique et en tenant compte de la silice provenant de l'attaque du matériel.
- 2^o Dosage comme *sulfure cuivreux* (Méthode classique).
- 3^o Méthode de *J. Girard*, par l'hyposulfite de soude.
- 4^o Méthode de *P. B. Dallimore*, par l'acide hypophosphoreux.
C'est parmi toutes ces méthodes la plus pratique et la plus rapide, tout en donnant des résultats très exacts.

Quant à la séparation du cuivre d'avec le cadmium, il résulte de notre travail que les méthodes dites classiques, donnent de bons résultats, mais elles sont parfois d'une exécution difficile et en tous cas elles sont toujours longues.

¹⁾ Nous avons préparé une liqueur de cuivre et une liqueur de cadmium, les deux 0,4-n., de façon à pouvoir prélever toujours les mêmes quantités de liquide et par conséquent toujours le même poids de chaque élément.

Au contraire, la méthode de *P. B. Dallimore* (précipitation du cuivre par l'acide hypophosphoreux, telle que *Mawrow* et *Muthmann* l'ont appliquée) présente une grande facilité d'exécution, tout en donnant des résultats parfaitement exacts. C'est donc à elle que nous aurons recours, chaque fois que nous nous trouverons en présence du problème de la séparation du cuivre et du cadmium.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique de l'Université.
