

Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Gand.

## Le dosage colorimétrique du cuivre par la cuproïne.

Par

J. Hoste, A. Heiremans et J. Gillis.

Avec 1 figure.

(Reçu le 18 juillet 1950.)

La détection et le dosage colorimétrique du cuivre ont fait l'objet de nombreuses recherches. *R. Müller* et *A. T. Burtzell*<sup>1</sup>, dans une étude comparée des dosages colorimétrique du cuivre, ont noté qu'à cette époque déjà, plus de cinq cents communications ont traité de ce sujet. Dans l'œuvre de *Welcher*<sup>2</sup> les réactifs organiques employés jusqu'en 1946 ont été décrits. Depuis lors de nombreuses nouvelles méthodes ou modifications de méthodes existantes ont été préconisées. Aucune n'est cependant spécifique et, dans la plupart des cas, le dosage direct du cuivre en présence de métaux lourds tel que le fer, nickel, cobalt, etc. n'est pas possible sans séparations préalables si ces éléments sont présents en quantités importantes. De ce fait la détermination colorimétrique de traces de cuivre se fait généralement par les réactifs classiques les mieux étudiés, tels que la dithizone, le diéthylthiocarbamate ou l' $\alpha$ -benzoïne-oxime, à défaut de réactif réellement spécifique. Même l'emploi du dernier réactif mentionné, dont l'action est cependant sélective, ne permet pas le dosage de traces de cuivre en présence de cobalt et de nickel, ainsi que l'ont démontré *Dunleavy*, *Wibeley* et *Harley*<sup>3</sup>.

Nous avons cependant établi<sup>4</sup> que certains dérivés du 2,2'-dipyridyle réagissent réellement comme *groupement spécifique du cuivre*, tout comme l'o-phénanthroline et les dioximes sont respectivement spécifiques du fer et du nickel. Les composés suivants ont été examinés: 2,2'-dipyridyle, o-phénanthroline, 2,2'-dipyridyle-6,6'-diméthyle, 2-pyridyle-2'-quinolyle, 2-pyridyle-2'-quinolyle-3'-méthyle, 2,2'-diquinolyle, 2,2'-diquinolyle-3'-méthyle, 2-quinolyle-1'-isoquinolyle. De cette étude comparée les faits suivants ont été déduits:

1° Le 2,2'-dipyridyle et 1'o-phénanthroline forment avec le Cu (I) des complexes bruns, insolubles dans l'eau mais solubles dans l'alcool méthylique et éthylique. Ces complexes ne sont stables qu'en milieu alcalin. Ils peuvent servir à la détermination colorimétrique du cuivre<sup>5</sup>.

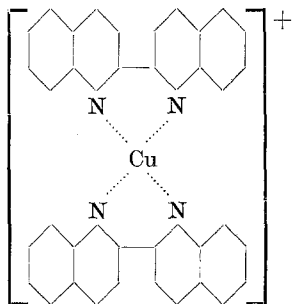
2° Le diméthyle-dipyridyle, qui ne réagit plus avec le Fe (II) forme cependant, dans les mêmes conditions que ci-dessus, un complexe jaune-brun avec le cuivre monovalent. La substitution des atomes d'hydrogène 2 et 2' par des groupements méthyliques n'affecte donc pas la formation d'un complexe avec le cuivre monovalent.

3° Le pyridyle-quinolyle, le diquinolyle et le quinolyle-isoquinolyle et leurs dérivés 3'-méthylique forment avec le cuivre monovalent des complexes stables en milieu acide et extractibles à l'alcool iso-amylque. La présence d'une molécule quinoléinique augmente donc la stabilité des complexes du cuivre, contrairement à ce qui se passe avec l'ion ferreux qui ne réagit plus avec ces composés.

Vu la préparation relativement aisée du 2,2'-diquinolyle<sup>6</sup>, et la grande sensibilité de ce réactif, celui-ci nous a semblé être le plus indiqué pour un emploi général.

### I. Principe de la méthode.

*Breckenridge, Lewis et Quick* (l. c.) ont démontré que le 2,2'-diquinolyle, que nous avons appelé *cuproïne*, forme avec le cuivre monovalent un complexe pourpre en solution acétique. Ce complexe contient, pour un ion de cuivre, deux molécules de réactif:



La formation de ce complexe n'a lieu qu'en présence d'un solvant organique tel que l'alcool éthylique ou l'acide acétique, ce qui semble dû au fait que le complexe est insoluble en milieu aqueux et n'est pas stable à l'état solide. En effet, le dilution avec de l'eau d'une solution alcoolique du complexe cause la précipitation d'un composé pourpre dont la coloration disparaît rapidement. Il est d'ailleurs à noter que les auteurs précités n'ont pas réussi à isoler le complexe à l'état solide.

La méthode de dosage préconisée par ces auteurs s'effectue en milieu acétique glacial. Selon ce mode opératoire, la présence d'une proportion mille fois plus forte en Na, K et Mg ne gêne pas. Cependant la quantité de nickel ne peut dépasser le facteur 10 et d'autre part le fer doit être absent; le cobalt n'a pas été examiné, mais gênera vraisemblablement, vu l'analogie de couleur de cet ion et du complexe. D'après ce mode opératoire ce réactif ne présente donc aucun avantage sur les réactifs classiques. En procédant par extraction, au contraire, il est possible de doser le cuivre en présence d'une proportion mille fois plus forte de nickel, de fer et de cobalt, ainsi que l'un de nous l'a déjà démontré<sup>4</sup>.

## II. Sensibilité de la méthode.

Afin d'établir la sensibilité d'une manière objective, nous avons déterminé la courbe d'extinction, en fonction de la longueur d'onde, d'une solution du complexe dans l'alcool iso-amylque saturé d'eau, ce qui correspond aux conditions d'analyse suivant le nouveau mode opératoire proposé: 25 ml d'une solution aqueuse contenant 5  $\gamma$  de cuivre par ml sont agités durant 1 minute avec 5 ml d'alcool iso-amylque (qualité pour analyse, P. E. 128—132°) contenant 0,02% de cuproïne. Le cuivre est préalablement réduit à l'état monovalent par 2 ml d'une solution à 30% de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après décantation, la phase amylque est prélevée et l'extraction répétée jusqu'à épuisement de la solution. Au total 5 extractions sont nécessaires. La solution amylque ainsi obtenue est diluée jusqu'à 25 ml. La courbe d'absorption de cette solution a été établie entre 400 et 600  $m\mu$  de 10 en 10  $m\mu$  vis-à-vis d'un essai à blanc obtenu dans les mêmes conditions que ci-dessus, mais à partir d'eau bidistillée. Aux environs du maximum d'absorption les mesures furent exécutées tous les 2  $m\mu$ . La sensibilité du spectrophotomètre, réglée à 3 tours de sa limite supérieure, est maintenue constante pendant les mesures, la largeur de la fente étant variée de 0,06 à 0,02 mm. Au maximum d'absorption elle est réglée exactement à 0,02 mm, ce qui correspond à une largeur de bande nominale de 1,59  $m\mu$ , cette valeur étant calculée d'après les indications du fabricant (*Beckman*; Bulletin 91 F, p. 3):

$$W_E = x W_D + 0,04 W_D = 0,02 \times 26,5 + 0,04 \times 26,5 \\ = 1,59 m\mu$$

$W_E$  = largeur de bande nominale employée.

$W_D$  = largeur de bande nominale pour une largeur de fente de 1 mm.

$x$  = largeur de fente.

La solution de cuivre est préparée par dilution d'une solution contenant 7,8582 g de sulfate de cuivre dans 2 litres d'eau, ce qui correspond à 1 mg de Cu par ml. La teneur en cuivre de cette solution a été contrôlée par électrolyse (Cu trouvé: 1,001 mg/ml). Les dilutions appropriées sont

effectuées avec de l'eau bidistillée. Les résultats de ces mesures sont représentés dans la fig. 1.

L'extinction est donc maximum à 546 m $\mu$  et correspond à une valeur de 0,506. Le coefficient d'extinction moléculaire est donc de 6430

$$E = \log \frac{I_0}{I},$$

$$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d}, \quad \begin{array}{l} c = \text{concentration en mol/lit,} \\ d = \text{épaisseur de la solution.} \end{array}$$

Cette valeur est la moyenne de trois essais, ne différant pratiquement pas entre eux. Nous avons aussi mesuré l'extinction de solutions

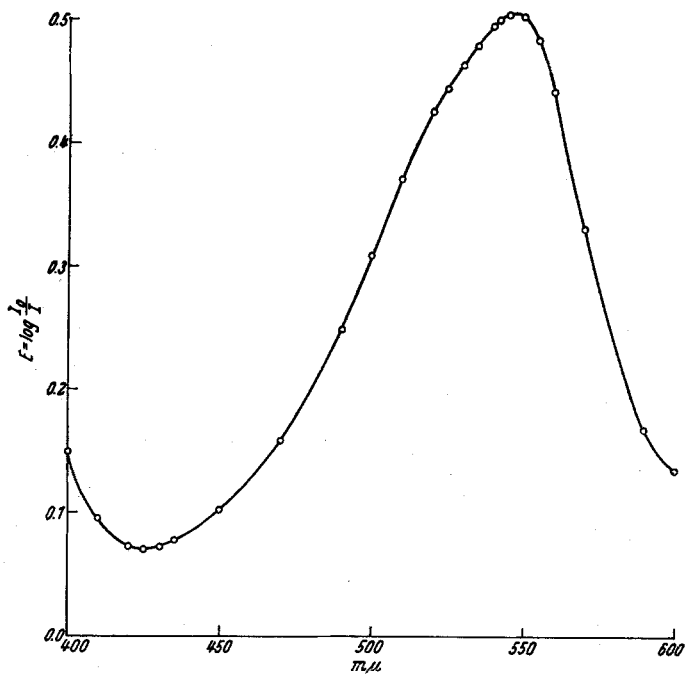


Fig. 1.

ayant la même teneur en cuivre, mais ayant été traitées avec des solutions amyliques contenant 0,06 et 0,08% de cuproïne, ce qui n'influence pas l'intensité de la coloration. D'autre part la coloration obtenue est stable durant au moins 72 heures, la valence inférieure du cuivre étant stabilisée par le réactif, tout comme le Fe (II) est stabilisé par l'o-phénanthroline.

### III. Courbe d'étalonnage.

La courbe d'étalonnage a été établie avec un spectrophotomètre à optique en verre et contenant une cellule photo-électrique « Mégatron » pour des concentrations de cuivre variant de 1 à 10  $\gamma$  par ml.

## 1° Mode opératoire:

A 5 ml de la solution à analyser on ajoute quelques cristaux de chlorhydrate d'hydroxylamine solide (environ 100 mg; quantité non pesée) et 5 ml d'alcool iso-amylque contenant 0,02% de cuproïne. On agite durant une minute et on centrifuge également durant une minute afin d'accélérer la séparation des deux phases. L'extinction de la phase amylique est ensuite mesurée vis-à-vis d'un essai à blanc obtenu à partir de l'eau bidistillée dans les conditions qui viennent d'être indiquées. La cuvette avait une épaisseur de 1 cm et nous avons opéré à une longueur d'onde de 546 m $\mu$ . Chaque essai a été repris trois fois. Les résultats sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1.

$\gamma$ de Cu/ml	$E$	$k$	Erreur (%)
1	0,0892	89,2	— 0,49
	0,0901	90,1	+ 0,51
	0,0898	89,8	+ 0,18
2	0,1804	90,2	+ 0,62
	0,1790	89,5	— 0,16
	0,1801	90,0	+ 0,40
3	0,2672	89,1	— 0,60
	0,2693	89,8	+ 0,18
	0,2696	89,8	+ 0,18
4	0,3562	89,1	— 0,68
	0,3551	88,8	— 0,94
	0,3598	89,9	+ 0,35
5	0,4470	89,4	— 0,27
	0,4515	90,3	+ 0,73
	0,4490	89,8	+ 0,18
6	0,5384	89,7	+ 0,06
	0,5401	90,0	+ 0,40
	0,5363	89,4	— 0,27
7	0,6292	89,9	+ 0,35
	0,6258	89,4	— 0,27
	0,6260	89,4	— 0,27
8	0,7193	89,9	+ 0,35
	0,7176	89,7	+ 0,06
	0,7125	89,1	— 0,60
9	0,8063	89,6	— 0,04
	0,8013	89,0	— 0,72
	0,8065	89,6	— 0,04
10	0,9010	90,1	+ 0,51
	0,8960	89,6	— 0,04
	0,9013	90,1	+ 0,51

## 2° Précision de la méthode

## a) Coefficient d'extinction

$$k = \frac{E}{c \cdot d} = 89,6 \quad \begin{array}{l} k = \text{coefficient d'extinction} \\ c = \text{concentration en mg/ml} \end{array}$$

(moyenne de 30 essais)  $d$  = épaisseur de la sol.

## 2. Erreur moyenne:

$$\frac{\sum \Delta k}{30} = 0,33 \text{ soit } 0,37\%$$

## 3° Erreur quadratique moyenne:

$$\sqrt{\frac{\sum \Delta k^2}{30}} = 0,39 \text{ soit } 0,44\%$$

## 4° Erreur probable sur une mesure:

$$\frac{2}{3} \sqrt{\frac{\sum \Delta k^2}{29}} = 0,29 \text{ soit } 0,4\%$$

## 5° Erreur probable sur la moyenne:

$$\frac{2}{3} \sqrt{\frac{\sum \Delta k^2}{30(30-1)}} = 0,13$$

ou, en arrondissant,  $89,6 \pm 0,1$ 

## IV. Influence du pH.

Nous avons examiné l'influence du  $p_H$  sur l'intensité de la coloration pour une série de solutions dont le  $p_H$  varie de 1,60 à 9 et contenant 5  $\gamma$  de cuivre par ml, suivant le même mode opératoire. Le  $p_H$  de la solution à examiner est mesuré avant l'addition de l'hydroxylamine, avec une électrode de verre étalonnée à l'aide des solutions standards préconisées par le N. B. S.<sup>8</sup>. L'appareil de mesure est un potentiomètre Cambridge. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2.

pH	Solution de	E	Erreur (%)
1,60	HCl	0,4262	— 5,1%
2,10	HCl	0,4510	+ 0,4
3,05	HAc/NaAc	0,4568	+ 1,7
4,60	id.	0,4484	— 0,2
5,45	id.	0,4515	+ 0,52
7,27	HBO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,4486	— 0,13
8,06	id.	0,4490	— 0,04
9,00	id.	0,4521	+ 0,8

A partir de  $p_H$  2,1 l'extraction est donc quantitative jusqu'à  $p_H$  9, sans que l'erreur dépasse 2%.

## V. Influence des anions.

Les anions les plus courants sont examinés, ces ions étant présents sous forme de leurs sels sodiques ou potassiques. Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour l'étude du  $p_H$ . Nous avons admis qu'une erreur jusqu'à 2% ne gêne pas le dosage du cuivre. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3.

Anion	Sel employé	Proportion	<i>E</i>	Erreur (%)
Cl	KCl	1500	0,4520	+ 0,8
Br	KBr	2000	0,4514	+ 0,8
NO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	2500	0,4505	+ 0,73
SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4000	0,4490	+ 0,2
PO <sub>4</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4000	0,4556	+ 1,6
PO <sub>4</sub>	id.	1000	0,4542	— 0,4
ClO <sub>4</sub>	NaClO <sub>4</sub>	4000	0,4487	+ 0,15
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	NaAc	2500	0,4410	— 1,6
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	id.	1000	0,4465	— 0,4
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NaOx	1000	0,3654	— 20,0
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	id.	500	0,4357	— 2,5
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Na-tartr.	8000	0,4410	— 1,0
BO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1000	0,4480	0,0
BO <sub>3</sub>	id.	1500	0,4422	— 1,3

Ce tableau montre que parmi les ions examinés, seul l'oxalate gêne. En proportion de 500 à 1 de Cu l'erreur n'est cependant que de 2,5%. Le fait que les ions nitriques, sulfuriques et perchloriques ne gênent pas est important, puisqu'il permet la destruction par voie humide des échantillons d'origine végétale ou animale. L'emploi de tartrate permet d'autre part de maintenir en milieu neutre ou légèrement acide certains ions tels que le Fe (III), Ti (IV), Sb (III), Sn (IV).

Les ions CN', CNS' et J' gênent le dosage du cuivre.

## VI. Influence des cations.

Les cations les plus courants ont été examinés, toujours suivant le même mode opératoire, en proportion de 1000 à 1 de Cu, à une concentration de 5  $\gamma$  de Cu par ml. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.

Pour les ions suivants aucune précaution ne doit être prise ce sont: As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Li, Mg, Mn, NH<sub>4</sub>, Ni, Sr, V, W. Les ions Na et K ont déjà été examinés lors de l'étude des anions. Les ions Al, Fe, Mo, Sb, Sn, Ti et Zn sont traités au préalable par une quantité suffisante d'acide tartrique (environ 0,075 g par ml) et les solutions obtenues sont neutralisées à la soude caustique jusqu'à  $p_H$  7 environ (indicateur universel). Parmi les ions étudiés seul le Zn donne lieu à des difficultés, cet ion réagissant avec la cuproïne et donnant lieu à la formation d'un trouble (précipité

cristallin blanc) dans la solution amylique. Les conditions expérimentales suivantes permettent cependant de doser le Cu en présence de 500 et mille fois plus de Zn. On dissout 1 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ aq}$  ou 0,5 g dans une petite quantité d'eau bidistillée, on ajoute 0,5 g d'acide tartrique et 5 ml d'une solution correspondant à 50  $\gamma$  de Cu, et 0,050 g de chlorhydrate d'hydroxylamine. La solution est neutralisée ensuite avec de la soude caustique jusqu'à pH 5 (indicateur universel). On dilue jusqu'à 50 ml et on dose ensuite suivant le mode opératoire habituel.

Tableau 4.

Ion	Composé	E	Erreur (%)
Al	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7 \text{ aq}$	0,4510	+ 0,40
As	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$	0,4485	— 0,15
Ba	$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ aq}$	0,4535	+ 0,95
Ca	$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$	0,4500	+ 0,17
Cd	$\text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{ aq}$	0,4582	+ 2,0
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ aq}$	0,4490	— 0,04
Cr	$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$	0,4533	+ 0,91
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ aq}$	0,4530	+ 0,85
Li	$\text{LiCl}$	0,4542	+ 1,1
Mg	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$	0,4515	+ 0,51
Mn	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq}$	0,4480	— 0,27
Mo	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{ aq}$	0,4482	— 0,22
$\text{NH}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,4532	+ 0,89
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ aq}$	0,4520	+ 0,84
Sb	$\text{SbCl}_3$	0,4505	+ 0,29
Sn	$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ aq}$	0,4520	+ 0,62
Sr	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,4560	+ 1,51
Ti	$\text{TiCl}_4$	0,4510	+ 0,40
V	$\text{NaVO}_3$	0,4490	— 0,04
W	$\text{Na}_2\text{WO}_3 \cdot 2 \text{ aq}$	0,4533	+ 0,91
Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ aq}$	0,4537	+ 1,00

## VII. Applications.

### 1° Dosage du cuivre dans l'eau.

Nous nous sommes proposé de doser le cuivre dans l'eau pour des teneurs variant de 2 à 20  $\gamma$  par 100 ml soit de  $2 \cdot 10^{-6}$  à  $2 \cdot 10^{-5}\%$ , ce qui représente la teneur inférieure à laquelle doit répondre le milieu pour l'aquiculture des végétaux.

#### Mode opératoire:

On prélève à l'aide d'une pipette 100 ml de l'échantillon à analyser que l'on introduit dans un entonnoir à décantation. On ajoute 500 mg de chlorhydrate et 10 ml d'alcool iso-amylique contenant 0,01% de cuproïne. On agite durant 3 minutes et on sépare la phase amylique dont on mesure l'extinction dans une cuvette de 1 cm à 546  $m\mu$  vis-à-vis d'un essai à blanc (eau bi- ou tridistillée). La courbe a été établie pour



des teneurs de 2, 4, 8, 12, 16 et 20  $\gamma$  de Cu par 100 ml d'eau. Les résultats sont résumés dans le tableau 5.

Tableau 5.

$\gamma$ de Cu/ml	$E$	$k$	Erreur (%)
0,02	0,035	1750	— 0,73
0,04	0,072	1800	+ 2,10
0,08	0,142	1775	+ 0,68
0,12	0,209	1741	— 1,25
0,16	0,289	1806	+ 2,45
0,20	0,342	1710	— 3,00

L'erreur moyenne sur 6 déterminations est donc de 1,7%.

## 2° Dosage du cuivre dans les aciers.

Pour doser le cuivre dans les aciers spéciaux contenant de hautes teneurs en éléments d'alliage tels que le nickel, le chrome et le cobalt, etc., nous avons établi une nouvelle courbe d'étalonnage en prélevant d'une solution contenant  $2 \cdot 10^{-6}$  g de Cu par 100 ml respectivement 2,5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 et 45 ml auxquels on ajoute 2 ml d'une solution à 36% de chlorhydrate d'hydroxylamine; on dilue ensuite jusqu'à 50 ml. De ces solutions, qui contiennent donc de 0,1 à 1,8  $\gamma$  de Cu par ml, on prélève 25 ml auxquels on ajoute 5 ml d'alcool iso-amyle contenant 0,02% de cuproïne. On agite durant 3 minutes et on sépare les deux phases par centrifugation. L'extinction est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre «Beckman DU» dans une cuvette de 1 cm à 546  $m\mu$  vis-à-vis d'un essai à blanc. Les résultats sont résumés dans le tableau 6.

Tableau 6.

$\gamma$ de Cu/ml	$E$	$k$	Erreur (%)
0,1	0,055	550	— 0,75
0,2	0,111	555	+ 0,14
0,4	0,222	555	+ 0,14
0,6	0,331	551	— 0,57
0,8	0,448	560	+ 1,04
1,0	0,555	555	+ 0,14
1,2	0,660	550	— 0,75
1,4	0,781	557	+ 0,50
1,6	0,888	555	+ 0,14
1,8	0,997	554	+ 0,00

Précision de la méthode:

## 1° Coefficient d'extinction

$$k = \frac{E}{c \cdot d} = 554,2 \text{ (moyenne de 10 essais)}$$

$$\left( E = \log \frac{I_0}{I}; c = \text{mg de Cu/ml}; d = \text{épaisseur de la solution} \right)$$

## 2° Erreur moyenne

$$\frac{\Sigma \Delta k}{10} = \frac{23,6}{10} = 2,36 \text{ soit } 0,41\%$$

## 3° Erreur quadratique

$$\sqrt{\frac{80,60}{10}} = 2,84 \text{ soit } 0,5\%$$

## 4° Erreur probable pour un essai

$$\frac{2}{3} \sqrt{\frac{80,6}{9}} = 2 \text{ soit } 0,4\%.$$

Cette courbe d'étalonnage permet donc de doser jusqu'à 0,01% de cuivre dans les deux aciers synthétiques que nous avons examinés, notamment un acier au Ni-Cr (18/8) et un acier au cobalt. La composition de ces aciers, préparés par pesée des sels correspondants, est illustrée dans le tableau 7.

Tableau 7.

Elément	Acier Ni/Cr	Acier au Co	Sel employé
Ni	8%	—	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 aq
Cr	18%	4,5%	CrCl <sub>3</sub> · 6 aq
Mn	2%	0,4%	MnSO <sub>4</sub> · 4 aq
Ti	0,5%	—	TiCl <sub>3</sub> sol. à 15%
Mo	2,5%	0,9%	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2 aq
Co	—	13,0%	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 aq
V	—	1,5%	NaVO <sub>3</sub> · 4 aq
W	—	19,0%	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2 aq
Fe	69,0%	60,7%	FeCl <sub>3</sub> · 6 aq

Les quantités de sels correspondant à 1 g d'acier sont dissoutes dans de l'eau bidistillée en présence de 6 g d'acide tartrique et la solution est diluée jusqu'à 500 ml. On prélève de cette solution 25 ml pour le dosage du cuivre, soit 0,050 g d'acier, à laquelle on ajoute de 5 à 50 γ de cuivre, afin d'obtenir des aciers contenant de 0,01 à 0,1% de cet élément. On ajoute ensuite 2 ml d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 30% et on neutralise à la soude caustique 2 N jusqu'à p<sub>H</sub>: 5—6. La neutralisation doit se faire immédiatement après l'addition de l'hydroxylamine, si l'on veut éviter la formation d'un précipité. Si le fer est présent sous forme de nitrate (Fe[NO<sub>3</sub>]<sub>3</sub> · 6 aq au lieu de FeCl<sub>3</sub> · 6 aq) il y a lieu d'ajouter 5 ml d'hydroxylamine. On dilue ensuite jusqu'à 50 ml dont on prélève 25 ml que l'on analyse suivant le mode opératoire habituel. L'essai à blanc a une extinction de 0,019 soit environ 0,003% de cuivre. Les résultats de ces analyses sont résumés dans le tableau 8.

Tableau 8.

% de Cu	Acier Ni/Cr		Acier au Co	
	<i>E</i>	erreur (%)	<i>E</i>	erreur (%)
0,01	0,056	+ 1,1	0,054	— 1,9
0,02	0,113	+ 1,9	0,109	— 1,6
0,05	0,281	+ 1,9	0,274	— 1,1
0,1	0,549	— 0,9	0,555	+ 0,1

## 3° Dosage de traces de cuivre dans les végétaux.

La même courbe d'étalonnage permet de doser le cuivre dans des betteraves sucrières cultivées soit en pleine terre soit sur solutions d'après les procédés de l'aquiculture (Raffinerie Tirlemontoise. Laboratoire de Photosynthèse).

## Mode opératoire:

Le matériel est séché à 60° jusqu'à poids constant et ensuite incinéré à 450° durant 24 heures. Le résidu est dissout au bain-marie dans 5 ml d'acide chlorhydrique 2 N. On ajoute 5 ml d'acide tartrique à 10% ce qui permet la neutralisation à la soude caustique 2 N, sans précipitation du Fe (III) et de Al (III) présents, jusqu'à pH 6—7 environ (indicateur universel). On ajoute 2 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 30% et on dilue jusqu'à 50 ml. On analyse 25 ml de cette solution suivant le mode opératoire habituel, vis-à-vis d'un essai à blanc (teneur en cuivre E : 0,012 soit 2,17  $\gamma$ ). Cette teneur est due à l'impureté des sels employés. Le tableau 9 donne un aperçu des résultats obtenus.

Tableau 9.

Nature de l'échantillon	Prise	<i>E/g</i>	% de Cu. 10 <sup>-4</sup>
Racines 1.....	1,0411	0,051	4,60
	1,1494	0,050	4,50
Limbes 2 (cultures sur champ)	1,0076	0,126	11,4
	1,0255	0,124	11,2
Petioles 3.....	1,0287	0,322	29,0
	1,0603	0,312	28,1
Limbes 4 (aquiculture)...	1,0274	1,23	111
	0,5058	1,22	110

## Résumé.

Le 2,2' diquinolyle a été étudié comme réactif colorimétrique pour la détermination de traces de cuivre. Il a été démontré que le complexe pourpre formé avec le Cu (I) est extractible à l'alcool iso-amylque. La loi de *Lambert-Beer* est suivie. Le coefficient d'extinction moléculaire est de 6430, ce qui permet de doser le cuivre en solution amylique à des concentrations allant jusqu'à 0,5  $\gamma$  de cuivre par ml. La concentration

en cuivre de la solution aqueuse à analyser peut être sensiblement plus faible (jusqu'à 0,02  $\gamma$  par ml) puisqu'il est possible de concentrer le complexe dans la phase amylique par extraction.

Le complexe est stable de  $p_H$ : 2 à 9.

Les anions suivants, en proportion de 1000 à 1 Cu, ne gênent pas la détermination du cuivre:  $PO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BO_3^{3-}$ , tartrate, acétate et  $NO_3^-$ . Les ions  $CN^-$ ,  $CNS^-$  et  $J^-$  gênent.

Les cations suivants en proportions de 1000 à 1 Cu ne gênent pas: Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Li, Mg, Mn, Mo,  $NH_4$ , Ni, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn.

La méthode, décrite en détail, a été appliquée au dosage de traces de cuivre:

- a) dans l'eau jusqu'à 0,02  $\gamma$  par ml;
- b) dans deux aciers spéciaux à haute teneur en éléments d'alliage (acier 18/8 Ni, Cr et acier au cobalt) pour des teneurs en cuivre allant de 0,01 à 0,1%;
- c) dans les cendres de matières végétales (betteraves sucrières) pour des teneurs en cuivre allant jusqu'à  $2 \cdot 10^{-4}\%$ .

L'exactitude (en anglais «accuracy») est de l'ordre de 1%.

### Zusammenfassung.

2,2'-Dichinolyl (Cuproin) wurde auf seine Eignung zur kolorimetrischen Bestimmung von Kupfer-Spuren geprüft. Der mit einwertigem Kupfer sich bildende purpur-gefärbte Komplex ist mit Isoamylalkohol extrahierbar. Das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt 6430, so daß das Kupfer in isoamylalkoholischer Lösung bis zu 0,5  $\gamma$ /ml bestimmbar ist. Die Konzentration des Kupfers in der wäßrigen Untersuchungslösung kann noch wesentlich geringer sein (0,02  $\gamma$ /ml), da sich die Konzentration des Komplexes durch Ausschütteln in der alkoholischen Lösung steigern läßt. Die Komplexverbindung ist von  $p_H$  2 bis 9 beständig.

Folgende Anionen stören in 1000facher Konzentration des Kupfers nicht:  $PO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BO_3^{3-}$ , Tartrat, Acetat und  $NO_3^-$ . Die Ionen  $CN^-$ ,  $CNS^-$  und  $J^-$  stören.

Ebenso stören auch folgende Kationen bis zu 1000facher Konzentration des Kupfers nicht: Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Li, Mg, Mn, Mo,  $NH_4$ , Ni, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn.

Die im Detail beschriebene Methode wurde zur Kupfer-Spuren-Bestimmung in folgenden Fällen angewandt:

- a) in Wasser bis zu 0,02  $\gamma$ /ml;
- b) in zwei hochlegierten Spezial-Stahlsorten (18/8 Ni-Cr-Stahl und Co-Stahl), deren Kupfergehalt zwischen 0,01 und 0,1% lag;
- c) in pflanzlichen Aschen (Zuckerrüben) mit einem Kupfergehalt bis zu  $2 \cdot 10^{-4}\%$ .

Die Genauigkeit der Methode ist von der Größenordnung von 1%.

### Summary.

A study has been made of 2,2' diquinolyl as a colorimetric reagent for the determination of traces of copper. It has been shown that the purple complex

produced with Cu(I) can be extracted with iso-amyl alcohol. The *Lambert-Beer* law applies. The molecular extinction coefficient is 6430, which permits the determination of copper in amyllic solution at concentrations down to 0.5  $\gamma$  per ml. The concentration of copper in the aqueous solution to be analyzed may be sensibly lower (as little as 0.02  $\gamma$  per ml) since the complex may be concentrated in the amyllic phase by extraction.

The complex is stable from  $p_H$  2 to 9.

The following anions, in the ratio 1000 to 1 Cu, do not interfere:  $PO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BO_3^{3-}$ , tartrate, acetate, nitrate. The ions  $CN^-$ ,  $CNS^-$  and  $J^-$  interfere.

The following cations, in the proportion 1000 to 1 Cu, do not interfere: Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Li, Mg, Mn, Mo,  $NH_4$ , Ni, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn.

The method, described in detail, has been applied to the determination of traces of copper in:

- a) water down to 0.02  $\gamma$  per ml;
  - b) special steels carrying high contents of alloying elements (18/8 Ni, Co, cobalt steel) for copper contents ranging from 0.01 to 0.1%;
  - c) ignition residues (sugar beet) for copper contents down to  $2 \cdot 10^{-4}\%$ .
- The accuracy is of the order of 1%.

#### Bibliographie.

- <sup>1</sup> R. H. Müller & A. T. Burtzell, *Mikrochem.* **28**, 209 (1940).
- <sup>2</sup> F. J. Welcher, *Organic Reagents*, Van Nostrand Co. New York 1947.
- <sup>3</sup> R. Dunleavy, S. F. Wiberley & J. H. Harley, *Analyt. Chemistry* **22**, 170 (1950).
- <sup>4</sup> J. Hoste, *Analyt. Chim. Acta* **4**, 23 (1950).
- <sup>5</sup> M. Moss & M. G. Mellon, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.* **15**, 116 (1943).
- <sup>6</sup> J. P. Wibaut, H. D. Tjeenk Willink jr. & W. E. Nieuwenhuis, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **54**, 804 (1935).
- <sup>7</sup> J. G. Breckenridge, R. W. J. Lewis & L. A. Quick, *Cand. J. Res., Sect. B*, **17**, 258 (1939).
- <sup>8</sup> E. R. Smith & R. G. Bates, *Standards for  $p_H$  Determinations*, *Comptes Rendus de la XVème Conférence de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée*, Amsterdam 1949, p. 118.