SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XXXI. DOSAGE DU PLOMB*

par

CLÉMENT DUVAL

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Les procédés de dosage gravimétrique du plomb sont nombreux tant avec des réactifs minéraux qu'avec des réactifs organiques. En étudiant leur traitement et leur courbe de thermolyse, il a été loisible d'en faire une étude critique; bien peu de méthodes sont satisfaisantes; le poids atomique élevé du plomb a permis d'accepter des méthodes qu'il serait bon de laisser dans l'ombre.

La plupart de ces méthodes donnent, pour le plomb, un facteur analytique compris entre 50 et 100%; les plus avantageuses du point de vue calcul sont celles à la dibromoxine et à l'acide picrolonique. Le tungstate de plomb, quoique bien insoluble, ne se prête pas aux opérations gravimétriques. La méthode au cyanure (HERZ ET NEUKIRCH[1]) n'est pas quantitative et a dû être laissée de côté. La précipitation par l'hématéine (MOFFATT ET SPIRO[2]) peut servir de séparation, mais non de dosage gravimétrique; le procédé à l'état d'hydroxybromure d'après SHVEDOV, GOLDSHTEYN ET SELETKOVA[3] n'entre pas en ligne de compte, puisqu'il se termine par la pesée du chromate.

Le dosage de celui-ci est envisagé dans l'article Chrome[4]; on trouvera aussi les courbes relatives à l'arséniate, au vanadate, au séléniate, au molybdate, à l'iodure, au chlorite et au fluochlorure dans les articles respectifs arsenic, vanadium, sélénium, molybdène, iode, chlore, fluor.

Ceci dit, notre étude s'est bornée aux méthodes gravimétriques suivantes. Certaines courbes, en raison de leur simplicité, ne sont pas reproduites.

A Pesée en oxyde; a) à partir du métal précipité, b) du peroxyde PbO_2, c) du peroxyde $Pb_5O_7.3H_2O$, d) du minium, e) de l'hydroxyde
B ,, ,, peroxyde
C ,, ,, chlorure
D ,, ,, iodate

* Pour XXX, voir C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 55.

Bibliographie p. 171/172.

E Pesée en periodate
F ,, ,, sulfure
G ,, ,, sulfite
H ,, ,, sulfate
I ,, ,, sulfate de potassium et de plomb
J ,, ,, pyrophosphate
K ,, ,, carbonate
L ,, ,, thiocyanate basique
M ,, ,, phosphomolybdate
N ,, ,, oxalate
O ,, ,, phtalate
P ,, ,, gallate
Q ,, ,, salicylate
R ,, ,, anthranilate
S ,, ,, complexe avec la diméthylglyoxime
T ,, ,, complexe avec la salicylaldoxime
U ,, ,, oxinate
V ,, ,, dibromoxinate
W ,, ,, picrolonate
X ,, ,, complexe avec le thionalide
Y ,, ,, complexe avec le mercaptobenzothiazole
Z ,, ,, complexe avec le mercaptobenzimidazole
AA ,, ,, complexe avec la sulfo-5 nitro-7 oxine.

Certains des résultats étudiés ci-dessous sont comparés avec ceux qu'avait donnés MURAYAMA[6], dès 1930, en opérant avec la thermobalance de Honda.

A. PESÉE EN OXYDE PbO

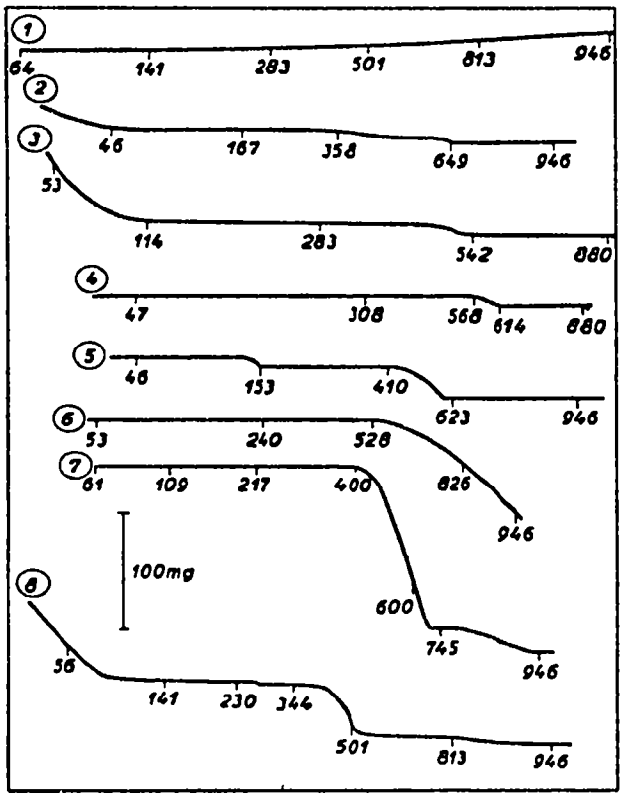
a. A partir du métal. La pesée à l'état de métal, après réduction du sulfate, avec l'hydrogène (fils d'aluminium et acide chlorhydrique, d'après TOROSSIAN[5]) s'est avérée impossible. L'éponge de plomb est trop oxydable, et au cours du lavage, elle donne partiellement la litharge, donc, des nombres trop forts, même quand toutes les opérations se font à la température ordinaire. Il vaut mieux alors amener franchement à l'état d'oxyde. Outre la méthode précédente de TOROSSIAN qui donne un dépôt fin, on peut opérer comme STOLBA, à l'aide d'acide chlorhydrique et de zinc[7]. Toutefois, la température de 150–200° indiquée par cet auteur nous paraît bien trop faible; on relève, en effet, sur la courbe de chauffage (Fig. 1) les gains d'oxygène suivants, correspondant à un poids initial de plomb de 164.27 mg:

64	141	220	410	675	813	946°
0	1.4	2.0	3.2	5.2	7.0	12.7 mg (théorique)

Bibliographie p. 171/172.

La méthode possède, pour le plomb, un très grand facteur analytique et l'on ne voit pas très bien son utilité surtout lorsqu'on part du sulfate dont la pesée directe est bien plus avantageuse.

b. A partir du peroxyde PbO_2. On réalise ce passage en traitant par un courant de chlore un mélange de sulfure de plomb et de soude (RIVOT, BEUDANT ET DAGUIN[8]) ou, à côté de cette méthode inutilement compliquée, on peut chauffer le "peroxyde" produit électrolytiquement à l'anode (HERTELENDI, JOVANOVICH[9]). Ces derniers auteurs indiquent de chauffer jusqu'à 650° pour obtenir le monoxyde; ce résultat récent est remarquablement en accord avec la courbe de thermolyse (Fig. 2) contrôlée, d'ailleurs, par celle de l'oxyde pure qui fournit des résultats identiques. Ce dernier est stable jusqu'à 348° (MUYARAMA[6] avait donné 270°, nombre manifestement trop bas). Le minium traduit son existence par un palier sensiblement horizontal qui s'étend de 500–510° à 619°. Après quoi, l'oxyde PbO se forme au-dessus de 649°.



Courbes de pyrolyse des dérivés du plomb: Fig. 1. Oxyde à partir du métal; Fig. 2. Oxyde à partir du peroxyde PbO_2; Fig. 3. Oxyde à partir du peroxyde $Pb_5O_7.3H_2O$; Fig. 4. Oxyde à partir du minium; Fig. 5. Oxyde à partir de l'hydroxyde; Fig. 6. Chlorure; Fig. 7. Iodate; Fig. 8. Periodate

c. A partir du peroxyde $Pb_5O_7.3H_2O$. Le mode opératoire suivi est dû à DAS GUPTA, ROY ET SIL[10] et se reproduit avec la plus grande facilité; on peut même dire qu'il conduit à une bonne méthode de dosage du plomb; cependant, je ne suis pas en accord avec ces auteurs sur plusieurs points. La courbe de thermolyse (Fig. 3) du précipité présente bien un palier entre 100 et 120°, mais celui-ci correspond à l'oxyde PbO_2. Remarquons d'ailleurs que la formule $Pb_5O_7.3H_2O$ ou $Pb_5O_{10}H_6$ ne diffère de PbO_2 ou Pb_5O_{10} que par un poids d'hydrogène insignifiant. Contrairement aux auteurs cités, le "peroxyde" obtenu n'est pas stable jusqu'à 180° sans décomposition; il se décompose lentement de 120° à 542° donnant naissance à l'oxyde PbO sans palier intermédiaire pour le minium.

Le produit que j'ai eu en mains diffère cependant de l'oxyde pure par sa teinte beaucoup plus claire et par sa faible stabilité; il peut servir au dosage automa-

Bibliographie p. 171/172.

tique du plomb à partir d'un sel soluble. Une étude physicochimique s'impose pour fixer la nature de ce "peroxyde".
amender franchement à l'état d'oxyde. Outre la méthode précédente de TOROSSIAN

d. A partir du minium. On voit sur la courbe de la Fig. 4 que du minium chauffé à l'air commence à s'oxyder dès 47°; il se transforme progressivement en peroxyde PbO_2 avec maximum de poids à 220°; la transformation n'est d'ailleurs pas intégrale et intéresse surtout la surface (2.1 mg d'oxygène sont ainsi gagnés par 382.7 mg de minium initial). De 308° à 475°, on observe un palier horizontal suivant lequel existe un corps ayant l'aspect et la formule du minium; puis, celui-ci se décompose à son tour, fournissant le monoxyde PbO dès 610–619°, quantitativement.

e. A partir de l'hydroxyde. La Fig. 5 relative à l'hydroxyde précipité à partir du nitrate de plomb et de l'ammoniaque, montre un palier bien horizontal allant de 155° à 410° et satisfaisant rigoureusement à la composition de cet hydroxyde. La perte d'eau de constitution a lieu brusquement et l'oxyde PbO apparaît dès 604°. Le palier de l'hydroxyde convient très bien pour le dosage automatique.

B. PESÉE EN PEROXYDE

Le peroxyde électrolytique préparé dans le creuset-anode suivant la méthode bien connue de CLASSEN[11], fournit une courbe analogue à celle de la Fig. 2 avec un résultat habituel correspondant à $Pb/PbO_x = 0.8627$ au lieu de $Pb/PbO_2 = 0.8662$. Il ne faut pas dépasser 340° pour la température de séchage de l'anode. MURAYAMA[6] a fixé, de son côté, 270°.

C. PESÉE EN CHLORURE

Le sel de plomb est précipité par l'acide chlorhydrique concentré en présence d'alcool-éther. La courbe de la Fig. 6 traduit l'évolution du précipité qui gagne légèrement du poids de 55° à 526° où commence la volatilisation. CLASSEN[12], par exemple, dans son traité, recommande de sécher à 100°; il est préférable de laver longuement avec le mélange alcool-éther et de laisser le précipité dans un dessicateur.

Dans une expérience, le gain de poids atteignait 2 mg sur 328.0 mg de chlorure. Voici, d'autre part, les pertes mesurées sur l'enregistrement, touchant la volatilité du chlorure de plomb et se rapportant au même poids que ci-dessus:

528°	675°	788°	826°	859°	915°	928°	946°
0	4	30	51	80	180	220	292 mg

Le résidu à 946° est du chlorure souillé d'une trace d'oxyde PbO apparu par commencement de dissociation.

Bibliographie p. 171/172.

D. PESÉE EN IODATE

En suivant le mode opératoire de C. H. R. GENTRY ET L. G. SHERRINGTON[13], on arrive à un iodate qui conserve un poids à peu près constant jusqu'à 400° où commence sa dissociation (Fig. 7). Le gain d'oxygène, entre 61° et 343° est faible, mais bien net; il est voisin d'un milligramme pour un poids d'iodate de 335.0 mg, donc pourra être négligé. La température de 140° indiquée par les auteurs précédents n'est pas exclusive. Après lavage avec l'acétone, il serait même préférable de sécher dans le dessicateur. La méthode à l'iodate est l'une des meilleures pour le dosage du plomb. Avec le bromoxinate, il présente l'un des coefficients analytiques les plus avantageux: $Pb/Pb(IO_3)_2 = 0.3153$.

Nous le proposons pour le dosage automatique du plomb.

Au-dessus de 400°, la dissociation se manifeste vivement avec départ d'iode et d'oxygène; vers 700°, l'iode ayant disparu, on observe un changement d'allure de la courbe, sans palier net; on aboutit à l'oxyde PbO à partir de 946°.

E. PESÉE EN (MÉSO) PERIODATE

En suivant le mode opératoire de WILLARD ET THOMSON[14], on obtient un produit qui conduit à la courbe de la Fig. 8, où il est très difficile d'observer un palier horizontal. La température de 110° est recommandée par ces auteurs, mais ne convient pas, car elle est située sur une descente. Entre 141° et 280°, le poids reste sensiblement constant et s'accorde avec la formule du periodate $(IO_5)_2Pb_3$, intermédiaire entre $(IO_4)_2Pb$ et $(IO_6)_2Pb_5$. L'oxyde de plomb PbO provenant de sa dissociation n'apparaît guère que vers 960°; auparavant, de 560° à 745°, on observe le même palier que dans le cas de l'iodate et relatif à un corps de poids moléculaire 250 pour un atome-gramme de plomb.

Quoique le dosage en periodate paraisse intéressant du point de vue facteur analytique, il n'est pas satisfaisant, si on l'effectue par gravimétrie; il vaut mieux, comme le recommandent les auteurs, terminer par une volumétrie.

F. PESÉE EN SULFURE DE PLOMB

Le plomb est précipité, en milieu tartrique, par la solution acétonique d'hydrogène sulfuré, suivant J. LÖWE[15]. Après perte rapide des liquides de lavage (Fig. 9), on voit le sulfure apparaître dans un court intervalle de température 97°5–107°2. L'auteur avait donc raison de préconiser le séchage à 105°. A 107°, on voit la courbe monter brusquement pour atteindre un poids constant dès 542°. Le mélange résiduel ne peut pas être pris en compte pour la gravimétrie; s'il contient du sulfate de plomb en majeure partie, il renferme aussi de l'oxyde PbO, et même, un petit morceau de plomb libre. On reconnaît là l'une des phases d'un procédé métallurgique bien connu.

Bibliographie p. 171/172.

La netteté du palier du sulfure le fait préconiser pour le dosage automatique du plomb. D'une façon plus vague, MURAYAMA[6] indiquait de sécher au-dessous de 150°.

G. PESÉE EN SULFITE DE PLOMB

La précipitation effectuée par le sulfite de sodium[17], par l'hydrogénosulfite[16] ou par le métabisulfite[18] conduit au même corps de formule SO_3Pb dont la courbe de pyrolyse (Fig. 10) présente une singularité curieuse. En effet, elle conduit encore au sulfite à 946° à 1 mg près sur 375 mg, mais elle monte lentement jusqu'à 342°, baisse jusqu'à 418°, remonte jusqu'à 650° et décroît enfin jusqu'à 900–910°. Comme JAMIESON propose de sécher à 600°, température située vers le maximum, on conçoit que les résultats soient mauvais et cela ne tient pas à la nature de l'agent précipitant. Il faut proposer de sécher le sulfite dans le dessicateur au-dessous de 60° ou calciner franchement au-dessus de 900°, p. ex. à 950°, de façon à éviter la zone des variations de poids.

Remarquons que la courbe avec ses deux maxima et son minimum coupe deux fois, à 397° et à 482°; l'horizontale correspondant au sulfite de plomb. Il sera intéressant d'étudier physico-chimiquement la structure de tous ces sulfites, p. ex. par la méthode des diagrammes de poudres, puis, de donner une explication au phénomène qui attribue au sulfite de plomb 4 zones de température pour son existence.

H. PESÉE EN SULFATE DE PLOMB

La précipitation du nitrate de plomb par l'acide sulfurique en présence d'éthanol, donne un sulfate qui est débarrassé des impuretés retenues, dès 271°. La température de 600°, préconisée jusqu'ici, n'est pas exclusive. MURAYAMA[6] avait donné 600–800° pour limites; en fait, la pesée continue indique que le palier du sulfate se maintient jusqu'à 959°. Il n'apparaît aucun sulfate basique jusqu'à 959°. La droite obtenue n'est pas reproduite. La méthode est proposée pour le dosage automatique.

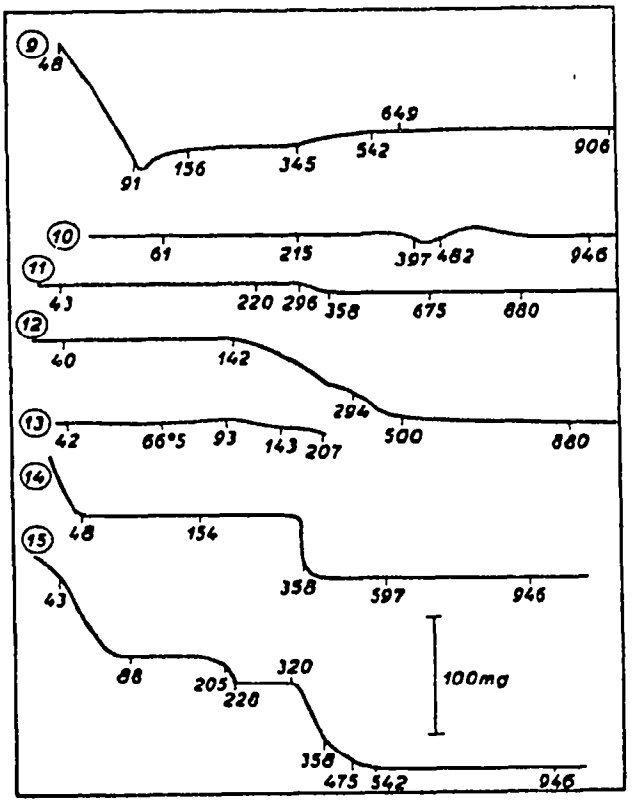
I. PESÉE EN SULFATE DE POTASSIUM ET DE PLOMB

Le sel double de formule $SO_4K_2.SO_4Pb$ a été préparé suivant I. V. TANANAEFF ET I. B. MIZETZKAJA[19]; il présente un palier horizontal depuis 40° (quand les dernières traces d'alcool sont parties) jusqu'à 906° (limite de l'expérience); la droite obtenue n'est pas reproduite; la méthode convient pour le dosage automatique et son facteur analytique est plus favorable que le précédent.

Bibliographie p. 171/172.

J. PESÉE EN PYROPHOSPHATE DE PLOMB

La précipitation du phosphate monoacide de plomb PO_4PbH s'effectue à l'aide de phosphate monoacide diammonique, soit suivant V. I. PETRASHEN[20], soit suivant L. MOSER ET W. REIF[21]. La courbe de pyrolyse (Fig. 11) est très simple. Jusqu'à 310°, le phosphate conserve un poids constant; il est loisible de le peser après séchage à 150°, mais, ce n'est pas le phosphate triplombique que l'on obtient alors. Entre 310° et 355° s'échappe une molécule d'eau très exactement entre deux molécules de phosphate monoacide et le pyrophosphate $P_2O_7Pb_2$ obtenu conserve un poids bien constant jusqu'à 933°.



Courbes de pyrolyse des dérivés du plomb: Fig. 9. Sulfure; Fig. 10. Sulfite; Fig. 11. Pyrophosphate; Fig. 12. Carbonate; Fig. 13. Thiocyanate basique; Fig. 14. Oxalate; Fig. 15. Phtalate

K. PESÉE EN CARBONATE

Le carbonate précipité suivant A. JILEK ET J. KOTA[22] répond à la formule CO_3Pb qui se conserve jusqu'à 142°. Le séchage à 100° est donc indiqué; la méthode convient pour le dosage automatique du plomb. La dissociation s'étend alors jusqu'à 745° pour conduire à l'oxyde PbO (Fig. 12). Quand la moitié environ du gaz carbonique est évacuée, un changement brusque de direction dans la courbe de thermolyse traduit l'apparition du carbonate basique $CO_3Pb.PbO$.

L. PESÉE EN THIOCYANATE BASIQUE

La préparation du corps SCN(OH)Pb s'effectue suivant les indications de G. SPACU ET J. DICK[23] et il doit bien être séché dans le dessicateur; sa courbe de chauffage (très lent) indique un gain de poids depuis 42° jusqu'à 93°, puis la décomposition commence alors, avec dégagement de cyanogène. Le précipité se lave et se filtre bien (Fig. 13).

Bibliographie p. 171/172.

M. PESÉE EN PHOSPHOMOLYBDATE COMPLEXE

La méthode de BEUF[24] donne aussi un produit facile à filtrer où le plomb entre seulement pour 54.802%. Comme cet auteur l'avait remarqué, l'eau part difficilement. Le poids constant n'est obtenu, en effet, qu'au-dessus de 436°. La courbe de thermolyse, s'écartant peu d'une ligne droite, n'est pas reproduite.

N. OXALATE DE PLOMB

La précipitation est effectuée suivant BÖTTGER[25]; l'oxalate est bien sec dès 50° et le palier du corps anhydre s'étend jusqu'à 300°; on observe une très légère montée de la courbe entre 154° et 283° (à peine 1 mg de gain sur 230 mg). MURAYAMA[6] avait fixé 150–290° pour limites du palier. La dissociation est brusque et conduit directement à l'oxyde PbO dès 378° (Fig. 14). Le graphique ne laisse apparaître ni la formation du sous-oxyde Pb_2O (auquel on ne croit plus guère), ni le carbonate, ni le carbonate basique, ni le minium, etc. En vue du dosage automatique à l'aide de l'oxalate de plomb anhydre, il conviendra de prendre la partie de la courbe située au voisinage de 100°.

O. PHTALATE DE PLOMB

D'après ZOMBORY[26] le phtalate de plomb précipite aisément en milieu neutre et en présence d'une quantité suffisante d'alcool. Le sel anhydre et pur n'apparaît, d'après la courbe de thermolyse (Fig. 15) qu'entre 228° et 320°, avec le facteur analytique 0.5580 pour le plomb. L'oxyde provenant de la dissociation se forme à partir de 542°. A 110°, le phtalate contient encore deux molécules d'eau qu'il perd lentement.

P. GALLATE

Le mode opératoire est fourni par MAYR[27]. La courbe de dissociation (Fig. 16) indique que le sel anhydre peut être pesé jusqu'à 152°. A 345°, on arrive au plomb métallique (réduction par le charbon de la matière organique) stable sous cet état jusqu'à 410° et qui se réoxyde lentement en oxyde PbO, atteint à 850° seulement. Le gallate anhydre peut fournir un mode de dosage automatique; il faut filtrer sur plaquette de verre No. 4; le précipité n'adhère pas aux vases. Remarquons que le plomb est substitué aussi bien à l'hydrogène carboxylique qu'à l'hydrogène phénolique, puisque la formule du précipité est $(C_6H_2O_3CO_2)Pb_2$.

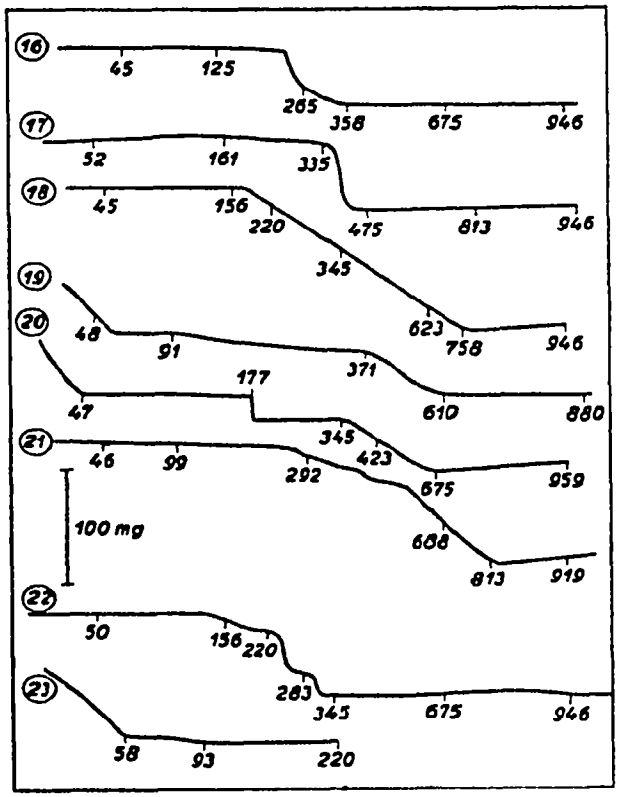
Q. SALICYLATE

La précipitation en salicylate due à MURGULESCU ET DOBRESCU[28] conduit à une courbe (Fig. 17) ne présentant comme palier que celui de l'oxyde PbO au-dessus

de 906°; elle commence d'abord par monter jusqu'à 240°; la dissociation conduit, comme dans le cas précédent, au plomb métallique entre 425° et 555°, sans palier net. La pesée sous forme de salicylate ne peut être réalisée d'une façon satisfaisante; les auteurs indiquent d'ailleurs dans leur mémoire qu'il faut le transformer en sulfate.

R. ANTHRANILATE

L'anthranilate de plomb de formule $(C_7H_6O_2N)_2Pb$ précipité d'après les indications de H. FUNK ET RÖMER[29] donne une courbe de thermolyse représentée sur la Fig. 18. Le sel est stable jusqu'à 198°. En se dissociant, il conduit à du plomb métallique à 792°; ce métal s'oxyde aussitôt; la transformation en oxyde PbO est achevée à 940; le palier de l'anthranilate jusqu'à 198° convient pour le dosage automatique du plomb.



Courbes de pyrolyse des dérivés du plomb: Fig. 16. Gallate; Fig. 17. Salicylate; Fig. 18. Anthranilate; Fig. 19. Complexe avec la diméthylglyoxime; Fig. 20. Complexe avec la salicylaldoxime; Fig. 21. Oxinate; Fig. 22. Dibromooxinate; Fig. 23. Picrolonate

S. COMPLEXE AVEC LA DIMÉTHYLGLYOXIME

Ce composé $(C_4H_6O_2N_2)Pb_2.H_2O$ est bien quantitatif, mais son palier d'existence est assez étroit et non rigoureusement linéaire. Préparé suivant FUNAHASHI ET ISHIBASHI[30], il ne paraît stable qu'entre 60° et 87–88° (Fig. 19). Sa décomposition s'achève à 610°, tandis que commence le palier bien horizontal de l'oxyde de plomb. Notre calcul donne 546 sur le graphique correspondant à la formule

$$\left[\begin{array}{c} CH_3\text{–}C\text{———}C\text{–}CH_3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ NO\text{–}Pb\text{–}NO \end{array}\right] Pb(OH)_2 = 545.536.$$

T. COMPLEXE AVEC LA SALICYLALDOXIME

Ce corps est précipité conformément aux instructions de M. ISHIBASHI ET

Bibliographie p. 171/172.

H. KISHI[31]. Il est beaucoup plus stable que le précédent et son palier, bien horizontal (Fig. 20), s'étend de 45° à 180°. Là, on observe une destruction explosive, et, dès 220° se dégage une odeur tenace et désagréable. A 675°, le plomb métallique est apparu; il se réoxyde alors lentement comme d'habitude pour donner le corps PbO dès 900°. La méthode convient pour le dosage automatique, mais, il faut éviter de chauffer au-dessus de 177°.

U. OXINATE

V. HOVORKA[32], dont nous avons suivi le mode opératoire, indique de sécher l'oxinate de plomb à 105°; en fait, la courbe tracée pour ce corps indique (Fig. 21) une perte de poids continue de 46° à 820°. En toute rigueur, il faudrait sécher à froid, dans le dessicateur, pour obtenir un poids correct. A 820°, le plomb formé (légèrement souillé de charbon) commence à s'oxyder; l'oxyde PbO est formé à 919°.

V. DIBROMO-OXINATE

Cette méthode de dosage qui offre le coefficient analytique le plus faible pour le plomb, n'est cependant pas parfaite du point de vue expérimental. Due à ZAN'KO ET BURSUK[33], elle conduit à une courbe de thermolyse (Fig. 22) qui monte dès la température ordinaire, avec maximum à 93°. Le gain atteint 3 mg sur 170 mg; à 320°, l'oxyde de plomb PbO est obtenu et son poids se maintient jusqu'à 449°. Alors commence une nouvelle oxydation donnant naissance à un produit voisin du minium, qui abandonne alors insensiblement de l'oxygène jusqu'à 950°, où l'on revient à la litharge. La méthode à la dibromo-oxine exige donc un séchage à froid, au dessicateur; le séchage à l'air, après lavage avec l'éther donne aussi de bons résultats. Les auteurs ci-dessus indiquent de chauffer le précipité entre 195° et 215°; en fait, la courbe indique un court palier horizontal précisément entre ces mêmes températures, mais il n'y correspond plus le dibromo-oxinate.

W. PICROLONATE

Le mode opératoire suivi est celui de HECHT ET DONAU[34]. La courbe tracée (Fig. 23) indique un poids constant de 58° à 112°, puis, une perte de poids peu sensible jusqu'à 220° où la substance explose brusquement avec production de charbon extrêmement ténu. Le picrolonate de plomb se filtre remarquablement bien et ne colle pas aux parois des vases.

X. COMPLEXE AVEC LE THIONALIDE

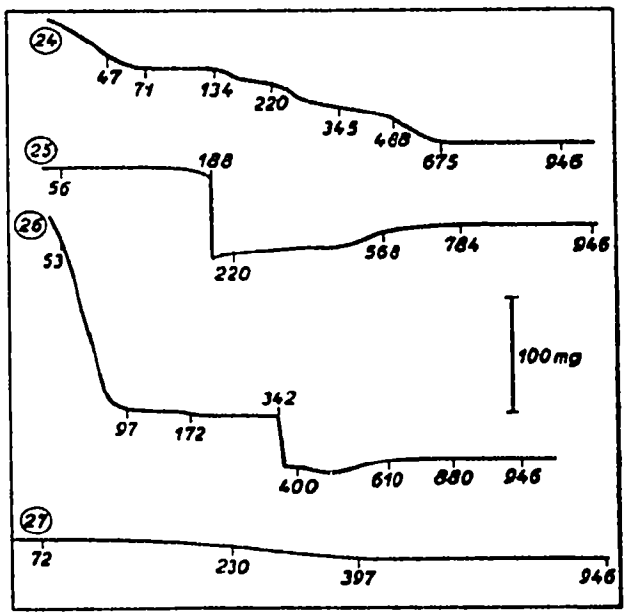
Cette excellente méthode de dosage a été répétée d'après le mémoire de R. BERG ET E. S. FAHRENKAMPF[35]; c'est assurément, avec la méthode au sulfure, la plus

Bibliographie p. 171/172.

quantitative. La courbe de chauffage (Fig. 24) fixe pour limites du palier horizontal du complexe, les températures de 71° et 134°; après quoi, il y a destruction et formation de sulfure et d'oxyde de plomb dès 675°. Le séchage à 100–105°, températures situées au milieu du palier, est tout à fait recommandable.

Y. COMPLEXE AVEC LE MERCAPTOBENZOTHIAZOLE

G. SPACU ET M. KURAŠ[36] indiquent le mode opératoire suivi et le séchage à 110°. La courbe tracée (Fig. 25) montre un palier bien horizontal jusqu'à 120° qui s'adapte bien aux dosages automatiques. A 188°, on observe une brusque explosion et le creuset ne contient plus que du sulfure de plomb qui s'oxyde graduellement en sulfate comme dans le cas de la courbe de la figure 9.



Courbes de pyrolyse des dérivés du plomb: Fig. 24. Complexe avec le thionalide; Fig. 25. Complexe avec le mercaptobenzothiazole; Fig. 26. Complexe avec le mercaptobenzimidazole; Fig. 27. Complexe avec la sulfo-5 nitro-7 oxine

Z. COMPLEXE AVEC LE MERCAPTOBENZIMIDAZOLE

Par le procédé de M. KURAŠ[37], on obtient un complexe dont la formule s'accorde bien avec $(C_6H_5N_2CS)PbOH$. La courbe d'enregistrement (Fig. 26) présente un palier bien horizontal s'étendant de 97° à 172°, correspondant à cette formule et qui est le domaine de pesée ou de dosage automatique. La destruction du complexe s'effectue alors pour aboutir au plomb vers 450° et la réoxydation s'achève à 618°. C'est une bonne méthode de dosage, mais, le coefficient analytique pour le plomb 0.5549 est encore bien grand.

AA. COMPLEXE AVEC LA SULFO-5 NITRO-7 OXINE

La précipitation s'effectue en milieu neutre ou même en milieu très légèrement ammoniacal, d'après MOLLAND[38] et la courbe inscrite (Fig. 27) est décroissante jusqu'à 410°, où commence le palier de l'oxyde PbO. Il est impossible d'observer un palier pour le complexe; dès lors, cette méthode de dosage nous paraît inutile, puisqu'on ne profite pas du facteur analytique 0.2778, relativement intéressant; il faudrait sécher le complexe à froid dans le dessicateur, en toute rigueur, sans

Bibliographie p. 171/172.

dépasser 48°; le réactif est délicat à préparer et il ne nous a pas semblé que la méthode indiquée par MOLLAND conduise à un produit homogène.

Dans le tableau récapitulatif suivant, on trouve les différentes formes gravimétriques du plomb qui sont conservées, avec la forme de pesée, le coefficient analytique pour le plomb et les températures entre lesquelles il faut maintenir le précipité. Les méthodes proposées pour le dosage automatique sont marquées d'un astérisque.

Réactif précipitant	Forme de pesée	Facteur	Limites en °C
Hydrogène	PbO	0.9283	> 946
Chlore + Soude ou Electrolyse	PbO	0.9283	> 650
*Eau oxygénée	PbO_2	0.8662	100–120
*Ammoniaque	$Pb(OH)_2$	0.8589	155–410
Electrolyse	PbO_x	0.8627	< 340
Acide chlorhydrique	Cl_2Pb	0.7450	à froid
Acide iodique	$(IO_3)_2Pb$	0.3153	< 400
Periodate de sodium	$(IO_5)_2Pb_3$	0.6003	141–280
*Hydrogène sulfuré	SPb	0.8659	97.5–107.2
Sulfite, Hydrogénosulfite, Métabisulfite	SO_3Pb	0.7213	< 60 et > 900
*Acide sulfurique	SO_4Pb	0.6832	271–959
*Sulfate de potassium	$SO_4K_2.SO_4Pb$	0.4339	40–906
Phosphate disodique	$P_2O_7Pb_2$	0.7009	> 355
*Carbonate de sodium	CO_3Pb	0.7754	< 142
Thiocyanate d'ammonium	SCN(OH)Pb	0.7340	à froid
Acide phosphomolybdique	$Pb_{25}Mo_{25}P_2H_{14}O_{112}$	0.5480	> 436
*Acide oxalique	C_2O_4Pb	0.7018	50–300
*Phtalate de sodium	$C_6H_4(CO_2)_2Pb$	0.5580	288–320
*Acide gallique	$C_6H_2O_3CO_2Pb_2$	0.7138	< 152
Salicylate de sodium	—	—	aucune
*Anthranilate de sodium	$(C_7H_6O_2N)_2Pb$	0.4322	< 198
Diméthylglyoxime	$(C_4H_6O_2N_2)Pb.Pb(OH)_2$	0.7598	60–88
*Salicylaldoxime	$C_7H_5O_2NPb$	0.6053	45–180
Oxine	$(C_9H_6ON)_2Pb$	0.4181	à froid
Dibromo-5.7 oxine	$(C_9H_4Br_2ON)_2Pb$	0.2554	à froid
Acide picrolonique	$(C_{10}H_7O_5N_4)_2Pb$	0.2720	58–112
*Thionalide	$(C_{12}H_{10}CNS)_2Pb$	0.3279	71–134
Mercaptobenzothiazole	$(C_7H_4NS_2)_2Pb$	0.5309	< 120
*Mercaptobenzimidazole	$C_6H_5N_2CS.PbOH$	0.5549	97–172
Sulfo-5 nitro-7 oxine	$(C_9H_5O_6N_2S)_2Pb$	0.2778	< 48

Remerciements

J'ai l'agréable devoir de remercier chaleureusement Mlle JACQUELINE SADET, Aide technique du C.N.R.S., qui a pris la peine de fabriquer synthétiquement le dérivé sulfoné de la nitro-7 oxine, M. le Docent M. KURAŠ, d'Olomone, Tchéco-Slovaquie et M. HENRY FREISER, Chef de travaux à l'Université de Pittsburg, Pennsylvanie, qui ont mis spontanément à ma disposition des produits organiques rares, de façon que mon étude sur le plomb soit la plus complète possible.

Bibliographie p. 171/172.

RÉSUMÉ

L'auteur a tracé la courbe de pyrolyse de tous les précipités proposés pour doser gravimétriquement le plomb, après avoir rejeté la méthode au cyanure, à l'hématéine et à l'acide salicylique; il compare les autres, fournit dans le tableau ci-dessus les limites des températures auxquelles il faut porter les précipités pour obtenir le résultat le plus convenable. Treize méthodes peuvent servir au dosage automatique du plomb. Les deux meilleures, à tous les égards, utilisent le sulfure et le complexe avec le thionalide, ce dernier ayant naturellement la préférence, à cause du faible facteur analytique pour le plomb.

SUMMARY

The author has traced the pyrolysis curves of all the precipitates which have been proposed for the gravimetric determination of lead. After eliminating the cyanide, haematein, and salicylic acid methods, the others are compared. The temperature limits within which the precipitates must be obtained to give the best results are set out in the table. Thirteen methods can be used for the automatic determination of lead. The two best, in all respects, use the sulphide and the complex with thionalide. The latter is preferable because of the small analytical factor for lead.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser hat die Pyrolyse-Kurven von allen Niederschlägen festgelegt, die zur gravimetrischen Blei-Bestimmung vorgeschlagen worden sind. Nach Eliminierung der Cyanid-, Hämatein- und Salicylat-Methoden, wurden die verbleibenden verglichen und in obenstehender Tabelle die Temperaturgrenzen angegeben innerhalb welcher die Niederschläge gehalten werden müssen um die geeignetsten Ergebnisse zu liefern. Dreizehn Methoden können für die automatische Blei-Bestimmung angewendet werden. Die beiden besten in jeder Hinsicht sind die Sulfid- und die Thionalidkomplex-Methode, wobei letzterer der Vorzug gebührt wegen des geringen analytischen Faktors für das Blei.

BIBLIOGRAPHIE

1 W. HERZ ET E. NEUKIRCH, *Z. anorg. Chem.*, 130 (1923) 343.
2 M. R. MOFFATT ET H. S. SPIRO, *Chem. Ztg.*, 31 (1907) 639.
3 V. P. SHVEDOV, E. O. GOLDSHTEYN ET N. I. SELETKOVA, *J. anal. Chem. Russ.*, 3 (1948) 109.
4 TH. DUPUIS ET CL. DUVAL, *Compt. rend.*, 227 (1948) 772; *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 345.
5 G. TOROSSIAN, *Ind. Eng. Chem.*, 8 (1916) 331.
6 K. MURAYAMA, *J. Chem. Soc. Japan*, 51 (1930) 786.
7 F. STOLBA, *J. prakt. Chem.*, 101 (1867) 150.
8 RIVOT, BEUDANT ET DAGUIN, *Compt. rend.*, 37 (1853) 126.
9 L. HERTELENDI ET J. JOVANOVICH, *Z. anal. Chem.*, 128 (1948) 151.
10 P. N. DAS GUPTA, G. C. ROY ET K. M. SIL, *J. Indian Chem. Soc.*, 5 (1928) 657; *C. A.*, 23 (1929) 1590.
11 A. CLASSEN, *Ber.*, 27 (1894) 163.
12 A. CLASSEN, *Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie*, 1901, p. 18.
13 C. H. R. GENTRY ET L. G. SHERRINGTON, *Analyst*, 71 (1946) 31.
14 H. H. WILLARD ET J. J. THOMSON, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 6 (1934) 425.
15 J. LÖWE, *J. prakt. Chem.*, 77 (1859) 73.
16 G. S. JAMIESON, *Am. J. Sci.*, 40 (1915) 157; d'après *Chem. Zentr.*, 1915 II, 1056.
17 T. GASPAR Y ARNAL ET J. M. POGGIS MESORANA, *Anales fis. y quim. Madrid*, 43 (1947) 439.
18 J. HANUŠ ET V. HOVORKA, *Chem. Listy*, 31 (1937) 489.
19 I. V. TANANAEFF ET I. B. MIZETZKAJA, *Zavodskaya Lab.*, 12 (1946) 529.
20 V. I. PETRASHEN, *C. A.*, 35 (1941) 1346.

[21] L. MOSER ET W. REIF, *Emich Festschrift*, p. 215.
[22] A. JILEK ET J. KOTA, *Collection Tchecoslov. Chem. Commun.*, 5 (1933) 396; *C.A.*, 28 (1934) 987.
[23] G. SPACU ET J. DICK, *Z. anal. Chem.*, 72 (1927) 289; *Bul. soc. stiinte Cluj*, 4 (1928) 75.
[24] H. BEUF, *Bull. soc. chim. France*, 3 (1890) 852.
[25] W. BÖTTGER, *Pharm. Post.*, 40 (1907) 679.
[26] L. ZOMBORY, *Magyar Chem. Folyoirat.*, 44 (1938) 160; *C.A.*, 33 (1939) 4157.
[27] C. MAYR, *Monatsh.*, 77 (1947) 65.
[28] I. G. MURGULESCU ET F. DOBRESCU, *Z. anal. Chem.*, 128 (1948) 203.
[29] H. FUNK ET F. RÖMER, *Z. anal. Chem.*, 101 (1935) 85.
[30] H. FUNAHASHI ET M. ISHIBASHI, *J. Chem. Soc. Japan*, 59 (1938) 503; *C.A.*, 32 (1938) 5722.
[31] M. ISHIBASHI ET H. KISHI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 10 (1935) 362.
[32] V. HOVORKA, *Chem. Listy*, 31 (1937) 273; *C.A.*, 31 (1937) 6997.
[33] A. M. ZAN'KO ET A. Y. BURSUK, *J. Applied Chem. USSR*, 9 (1936) 2297.
[34] F. HECHT, W. REICH-ROHRWIG ET H. BRANTNER, *Z. anal. Chem.*, 95 (1933) 152; F. HECHT ET J. DONAU, *Mikrogewichtsanalyse*, Wien 1940, p. 151.
[35] R. BERG ET E. S. FAHRENKAMPF, *Z. anal. Chem.*, 112 (1938) 161.
[36] G. SPACU ET M. KURAŠ, *Z. anal. Chem.*, 104 (1936) 88; M. KURAŠ, *Collection Tchecoslov. Chem. Commun.*, 11 (1939) 367.
[37] M. KURAŠ, *id.*, 11 (1939) 313 et 367.
[38] J. MOLLAND, *Tids. Kjemi Bergvesen*, 19 (1939) 119; *C.A.*, 34 (1940) 1932.

Reçu le 10 mai 1949