

Analyses chimiques d'un échantillon de minium

par France BOILEAU
Étudiante en maîtrise de chimie
et Christian PETITFAUX
UFR Sciences - Moulin de la Housse
B.P. 1039 - 51687 Reims Cedex 2

Lors d'un stage expérimental obligatoire dans le cursus de la maîtrise de chimie, nous avons envisagé différentes techniques simples d'analyses d'un échantillon de minium. Le but principal était de définir un mode opératoire utilisable lors de l'épreuve pratique du concours régional des Olympiades de la Chimie dont le thème en 1995 était «Chimie et Arts». Dans cette optique les techniques trop sophistiquées (polarographie, absorption atomique par exemple) ont été a priori écartées, le seul appareil de mesures utilisé ici est un potentiomètre. Avant d'indiquer les voies finalement choisies, il paraît intéressant de décrire tous les essais effectués car ils peuvent être facilement exploités pendant des séances de travaux pratiques niveau premier cycle universitaire par exemple.

1. LE MINIMUM

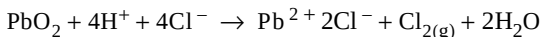
C'est un pigment naturel de couleur rouge orangé contenant environ 80 % d'orthoplombate de plomb(II) Pb_3O_4 et 20 % d'oxyde de plomb PbO . Pour ces manipulations nous disposons de minium synthétique qui, contrairement au produit naturel, est composé uniquement de $\text{Pb}^{\text{II}}_2\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$. Cette formule est numériquement équivalente à 2 PbO pour 1 PbO_2 , ce qui correspond à des pourcentages respectifs d'oxydes de 65,1 et 34,9 % en masse.

2. MISE EN SOLUTION

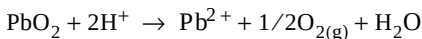
Les solubilités des oxydes PbO , PbO_2 et Pb_3O_4 dans les acides usuels dilués (environ 3 mol.L^{-1}) puis concentrés à froid puis à chaud ont été examinées. Ces

différents tests seulement qualitatifs (solubilisation totale ou non, rapidité de la dissolution) montrent que :

- L'oxyde PbO est soluble à froid dans tous les acides (sauf évidemment le cas particulier de l'acide sulfurique qui conduit à un précipité blanc de sulfate de plomb).
- L'oxyde PbO₂ est beaucoup plus difficile à dissoudre. Il est indispensable de travailler en milieu concentré et à chaud. Il y a alors simultanément réduction du plomb IV soit par l'anion chlorure dans le cas de l'acide chlorhydrique :



soit directement par les ions oxyde contenus dans PbO₂ pour les acides nitrique et sulfurique :



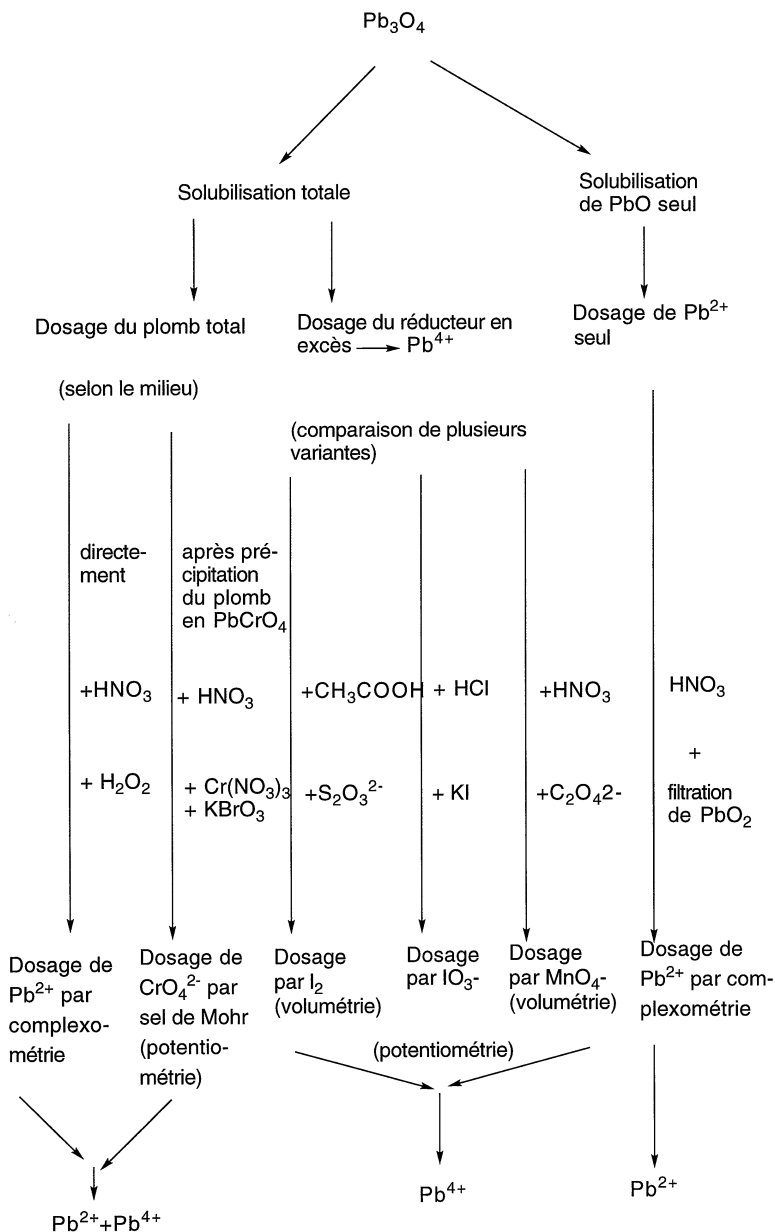
L'attaque par l'acide chlorhydrique est un peu plus facile mais présente l'inconvénient de libérer du dichlore.

– L'addition d'un réducteur en excès (peroxyde d'hydrogène, acide oxalique, ions iodure par exemple) favorise nettement la solubilisation de l'oxyde PbO₂ et apporte donc une méthode simple de titrage du plomb IV par différence (elle sera commentée plus loin).

– Enfin c'est évidemment la présence de PbO₂ qui impose les conditions de mise en solution d'un échantillon de minium.

3. ANALYSES EFFECTUÉES

Pour pouvoir recouper les résultats, il est tentant de titrer séparément le plomb total, le plomb II et le plomb IV. Les différentes méthodes utilisées sont regroupées dans le tableau 1.



4. TITRAGES DU PLOMB TOTAL

Cela correspond finalement au titrage du plomb II après réduction du plomb IV lors de l'étape de solubilisation. La technique la plus simple est la complexométrie. Les quatre indicateurs colorés et leurs conditions de mise en œuvre sont regroupés dans le tableau 2.

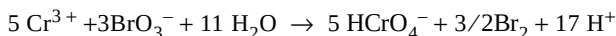
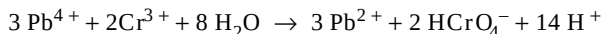
Indicateur	Forme de l'indicateur	Conditions de pH	Changement de couleur
Bleu de méthylthymol	Solide dilué* à 1/100 avec KNO ₃ solide	9,5 - 10 (addition d'ammoniaque)	Bleu - jaune pâle
Noir Eriochrome T	Solution de 2 g dans 50 cm ³ d'alcool éthylique	9,5 - 10 (addition d'ammoniaque)	Rose violacé - bleu
Dithizone	Solution de 25 mg dans 1 L d'alcool éthylique	6 (addition d'acétate d'ammonium)	Rouge - jaune
Orangé de xylénol	Solide dilué* à 1/100 dans KNO ₃ solide	6 (addition d'acétate d'ammonium)	Rouge - jaune net
* Obtenu par trituration dans un mortier de 1 g d'indicateur et de 99 g de KNO ₃ .			

Tableau 2

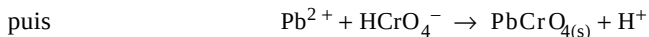
Ils sont tous les quatre bien appropriés puisque l'erreur relative est toujours inférieure à 1 %. Cependant, l'orangé de xylénol est le plus commode pour visualiser le changement de couleur à l'équivalence.

Une variante plus longue mais moins sensible à la présence éventuelle d'autres ions métalliques exploite la précipitation sélective du chromate PbCrO₄^{(2) 1}.

L'échantillon de minium est entièrement solubilisé à chaud dans l'acide nitrique en présence de nitrate de chrome (III) et de bromate de potassium. Après avoir ramené le pH vers 5 et après quelques minutes de chauffage à l'ébullition, il apparaît un précipité orangé de PbCrO₄ en accord avec les différentes étapes :



1. Le mode opératoire détaillé est donné dans le livre de M. DEFRAnceschi cité référence [3].



Après séparation le solide est redissous en milieu HCl en 5 mol.L^{-1} , il suffit alors de titrer directement le Cr VI par le sel de Mohr en traçant de préférence la courbe de variation du potentiel de la pile constituée par une électrode de platine et une électrode au calomel saturé. Le grand saut de potentiel (de l'ordre de 400 mV) observé à l'équivalence et la qualité de la réaction de précipitation permettent d'arriver à moins de 1 % d'erreur relative sur le titre en plomb total. Cependant, une telle précision nécessite beaucoup de soins lors des différentes manipulations et en particulier lors de la filtration du précipité de chromate de plomb.

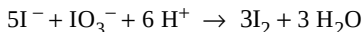
5. TITRAGES DU SEUL PLOMB II PRÉSENTS DANS UN ÉCHANTILLON

Les déterminations complexométriques précédemment décrites sont réutilisables. La seule différence est au niveau de l'attaque. Pour solubiliser seulement PbO, il faut travailler à froid avec un acide dilué (HNO_3 environ 1 mol.L^{-1} par exemple). Le précipité noir d'oxyde de plomb IV est systématiquement éliminé par filtration sur un verre fritté n° 3 (ou à défaut sur büchner) pour ne pas gêner la détermination visuelle de l'équivalence. Les résultats expérimentaux obtenus selon l'échantillon ou l'indicateur coloré utilisés sont tous compris entre 64,7 et 65,1 % en masse d'oxyde de plomb PbO donc très proches de la valeur théorique (65,1 %).

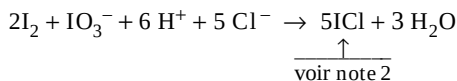
6. TITRAGES DU SEUL PLOMB IV

Cela revient à déterminer la quantité de réducteur ayant réagi lors de la solubilisation de PbO_2 . Il faut donc réaliser un titrage par différence. Parmi tous les réducteurs utilisables, seuls les trois indiqués dans le tableau 1 ont été testés, l'emploi quantitatif de peroxyde d'hydrogène a été volontairement évité. Si les techniques iodométrique et manganométrique d'usage très courant n'appellent pas de commentaire particulier, en revanche, il est plus intéressant d'examiner le titrage de l'excès d'iodeur à l'aide d'une solution d'iodate, l'avancement de la réaction étant suivi par potentiométrie (électrodes de platine et au calomel saturé).

La courbe de la figure 1 est relative à la détermination préliminaire du titre exact de la solution d'iodure de potassium. Les deux équivalences (volumes V_1 et V_2) correspondent successivement à :



puis



Ces équations impliquent $V_2 = 2,5 V_1$ ce qui est expérimentalement exactement vérifié.

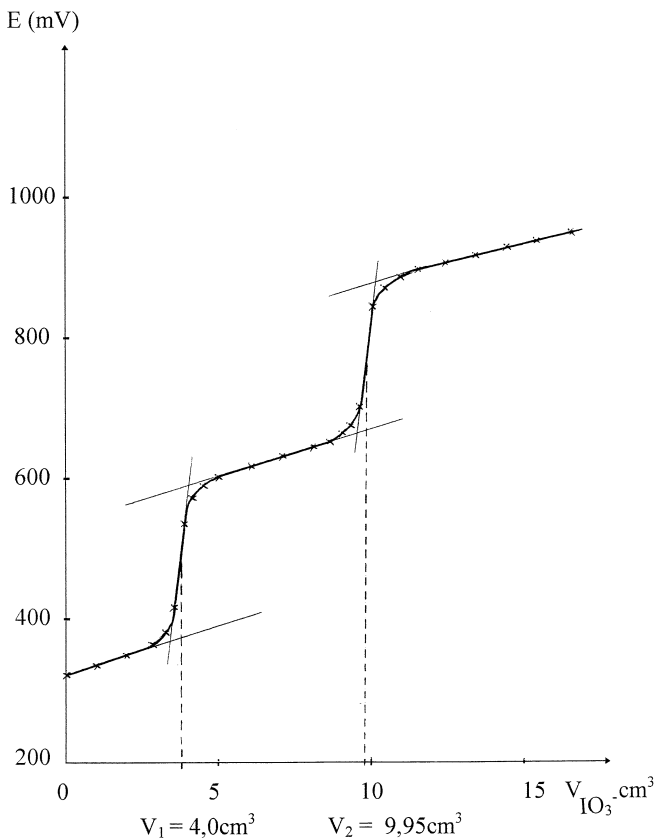
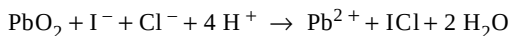


Figure 1 : Titrage potentiométrique de I^- par IO_3^- (25 cm^3 de la solution d'iodure de potassium additionnés de 25 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré sont dosés par une solution d'iodate de potassium exactement $2,5 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$).

2. Le complexe ICl_2^- paraît moins probable pour de telles concentrations en chlorure (4) de toutes façons il n'y a aucune incidence sur l'exploitation de la courbe.

En présence de PbO_2 une partie des ions iodure vont être oxydés selon la réaction globale³ :



Les ions iodure excédentaires sont alors titrés par potentiométrie comme précédemment. La seule connaissance du volume V'_2 relatif à la seconde équivalence permet de calculer par différence la quantité d'ions iodure ayant réagi avec l'oxyde de plomb IV et finalement le pourcentage de PbO_2 dans l'échantillon. Par exemple pour 0,300 g d'échantillon additionné de 50 cm³ de KI $1,96.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de 25 cm³ environ d'acide chlorhydrique la courbe donne $V'_2 = 10,7 \text{ cm}^3$ de la solution de KIO_3 $2,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on en déduit un pourcentage en masse de PbO_2 de 35,6 % proche de la valeur théorique de 34,9 %.

7. BILAN

Malgré l'intérêt pédagogique de cette dernière méthode, nous avons retenu pour les olympiades :

- le titrage du plomb IV par différence en ajoutant un excès d'acide oxalique déterminé par manganimétrie,
- le titrage du plomb II directement par complexométrie en présence d'orangé de xylénol. Les mesures et leur exploitation y compris le choix de la méthode paraissant la plus précise pour pouvoir évaluer la pureté d'un échantillon de minium commercial ont duré de une heure quarante-cinq à deux heures sans grande difficulté particulière pour les lycéens concernés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. BROWN : «*Lead Oxide (properties and applications)*» publié par «International Lead and Zinc Research Organisation», New York, 1985, p. 31.
- [2] R. RAMETTE - J. Chem. Ed. 1972, 49, p. 270.
- [3] M. DE FRANCESCHI : «*144 manipulations de chimie générale et minérale*», Ellipses, 1990, p. 128.
- [4] A. VOGEL : «*Quantitative Inorganic Analysis*», Longmans, 1960, p. 359.

3. En toute rigueur il faudrait logiquement faire apparaître un précipité de PbI_2 voire le complexe soluble PbI_3^- , mais ces deux composés étant ensuite progressivement détruits lors du titrage des iodures, il est beaucoup plus commode de les omettre.