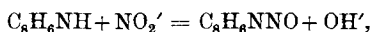


198. A propos d'une microméthode rapide de dosage photométrique du potassium

par P. Jordan.

(20 VII 48)

Il s'agit de la méthode modifiée de *Wrangell* et *Beutelspacher*¹⁾ qui dosent le potassium en le précipitant comme cobaltinitrite et en transformant les groupes NO₂ du précipité en nitroso-indole évalué par colorimétrie. Selon la méthode citée, le précipité est décomposé directement dans le tube à centrifuger avec 5 cm³ d'une solution diluée de soude caustique, la solution obtenue est transvasée quantitativement dans un cylindre gradué, étendue à 98 cm³ avec de l'eau distillée, additionnée de 1 cm³ de solution d'indole et de 1 cm³ de SO₄H₂ 1/1. Il se forme du nitroso-indole suivant l'équation:



qui donne à la solution une teinte rouge-violet se prêtant parfaitement à une détermination colorimétrique.

Wrangell et *Beutelspacher* établirent, par comparaison avec des solutions titrées de nitrite d'argent, que la composition de leurs précipités correspondait à la formule [Co(NO₂)₆]K₂Na. Nous avons pris comme solution de comparaison des solutions de NO₂Na de même concentration en ions NO₂' que les solutions de NO₂Ag en question, titrées avec du MnO₄K. Nous avons d'autre part procédé différemment sur les points suivants:

a) La précipitation du potassium fut opérée non avec une solution de cobaltinitrite préparée de la façon habituelle, mais avec une solution obtenue en dissolvant 8 gr. de cobaltinitrite de sodium du commerce «pro analysi» dans 100 cm³ d'eau distillée + 4,5 cm³ d'acide acétique glacial.

b) Les solutions résultant de la décomposition par la soude caustique des précipités furent diluées à 50 cm³ au lieu de 100 cm³, de manière à obtenir des extinctions plus favorables.

c) Les concentrations en nitroso-indole ne furent pas déterminées colorimétriquement mais par photométrie avec un appareil Leifo muni d'un filtre de transparence maxima à 530 mμ.

Le graphique de la fig. 1 rend compte des résultats obtenus: la droite (1) représente l'extinction de la solution de comparaison de NO₂Na, en fonction de sa concentration exprimée en potassium d'après la formule [Co(NO₂)₆]K₂Na. La droite (2) donne l'extinction des solutions obtenues avec des quantités de K connues, reportées en abscisses;

¹⁾ Z. anal. Ch. **90**, 401 (1932). Pour la méthode habituelle, voir p. ex. *Treadwell*, Quantitative Tabellen.

temps écoulé entre le début de la précipitation et la première centrifugation: 15 h. au frigidaire (température 0—5°C). La droite (3) fut obtenue en réduisant ce temps à 4 h. et en laissant les tubes à la température ambiante (25°C), la droite (4) en employant une solution de cobaltinitrite plus concentrée dont la composition est donnée plus loin,

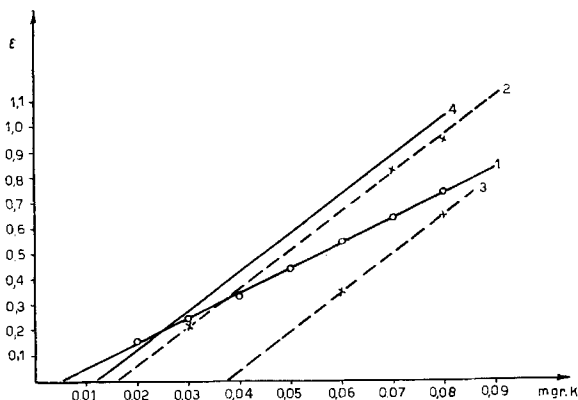


Fig. 1.

et en laissant reposer les tubes 18 h. au frigidaire. Ce dernier mode opératoire fut définitivement adopté. On observe que les droites (2), (3) et (4) ont toutes la même pente, égale à 1,5 fois celle de la droite (1). Le rapport $(\text{NO}_2)/K$ relatif à la droite (1) étant égal à 3, il est égal à 4,5 pour les autres droites qui correspondent ainsi à des précipités de formule $2 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{KNa}_2 + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_2\text{Na}$.

Description de la méthode modifiée.

A. Le matériel.

Il comprend, en plus de la verrerie courante du laboratoire: une centrifugeuse efficace (3000 tours/min.); des tubes à centrifuger à fond conique, de 10 à 15 cm³; un siphon à décanter fait avec du tube de 2 mm. de diam. int., dont la branche plongeante est étirée, coudée à angle droit à quelques mm. de son extrémité et paraffinée extérieurement pour éviter que les particules de précipité en suspension à la surface du liquide ne s'y déposent, et dont la branche extérieure est munie d'une pince de *Mohr* pour régler l'écoulement et laisser le siphon amorcé à la fin de chaque opération.

B. Les réactifs.

1° Solution de cobaltinitrite de sodium: on dissout 14 gr. du produit commercial pur pour analyses dans 100 cm³ d'eau dist. + 4,5 cm³ d'acide acétique glacial. La solution doit reposer un jour avant d'être utilisée; elle doit être gardée en flacon brun au frigidaire. On en prélève immédiatement avant l'emploi la quantité appropriée qu'on filtre sur un tampon d'ouate serré.

2° Acide acétique dilué: 3 vol. d'acide acétique glacial + 97 vol. d'eau dist. On l'emploie comme solvant lorsque la substance à analyser se présente à l'état solide.

3° Soude caustique 0,1-n.

4° Solution d'indole: on dissout 0,15 gr. d'indole dans 10 cm³ d'alcool et étend à 100 cm³ avec de l'eau dist. Cette solution doit être gardée en flacon brun.

5° *Acide sulfurique dilué*: 1 vol. SO_4H_2 conc. + 1 vol. H_2O .

6° *Solution de comparaison*: on dissout 0,40 gr. de NO_2Na dans 1000 cm^3 H_2O et dilue au dixième au moment de l'emploi, 1 cm^3 de solution diluée correspondant alors à 0,005 mgr. de potassium. Cette solution permet d'effectuer les opérations photométriques préliminaires (choix du filtre, etc.).

C. Les opérations.

1. On introduit dans un tube à centrifuger 1 cm^3 de solution à analyser. On ajoute goutte à goutte 1 cm^3 de réactif 1 en agitant le tube de façon que son contenu se mélange d'une manière bien homogène. Les tubes disposés verticalement et couverts sont laissés 15 à 18 h. au frigidaire.

2. On centrifuge 20 min. et décante à l'aide du siphon décrit.

3. On ajoute 2 cm^3 d'eau dist., centrifuge 5 min. et décante à nouveau. Ces opérations doivent être faites 3 fois. On introduit l'eau avec une pipette en réglant le jet de manière que l'eau se mélange complètement au liquide du tube sans remuer le précipité.

4. Après la dernière décantation, on ajoute 5 cm^3 de réactif 3; on chauffe 15 min. au bain-marie jusqu'à dissolution complète du précipité en agitant de temps à autre le contenu des tubes.

5. Le contenu de chaque tube est transvasé quantitativement dans un cylindre gradué approprié (50, 100 ou 200 cm^3). On dilue avec de l'eau dist. à 48, 96 ou 192 cm^3 selon la quantité de potassium (voir plus bas).

6. On ajoute 1 cm^3 (2 ou 4) de réactif 5.

7. On procède au bout de 5 min. aux mesures photométriques selon la méthode appropriée à l'instrument dont on dispose. La quantité de potassium est déterminée en fonction de l'extinction à l'aide de la droite d'étalonnage correspondante. Ces droites, au nombre de trois (une pour chaque dilution), sont à établir une fois pour toutes en faisant à chaque dilution une série de 8 ou 12 analyses avec des quantités connues de potassium et en portant en regard de celles-ci les extinctions observées. La fig. 2 représente les droites obtenues dans les conditions précédemment décrites.

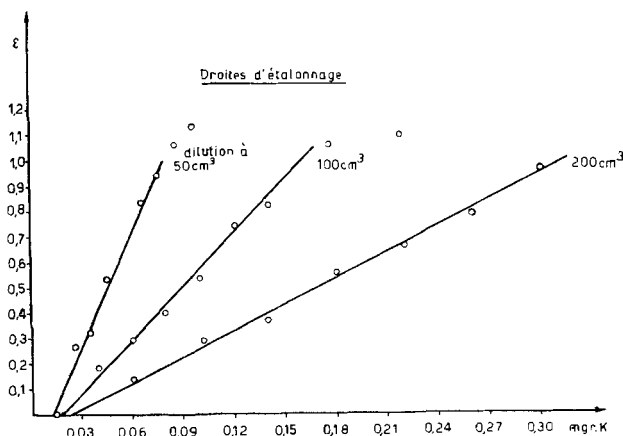


Fig. 2.

Les conditions à observer au cours de l'analyse sont les suivantes:

1. L'analyse doit porter sur 0,02 – 0,30 mgr. de potassium. Dans la règle, on opère sur 1 cm^3 de solution avec 1 cm^3 de réactif 1. On peut au besoin prendre 0,5 ou 2 cm^3 de solution en effectuant alors la précipitation avec une quantité égale de réactif, soit 0,5 ou 2 cm^3 .

2. La solution à analyser doit être neutre ou contenir de préférence 3% d'acide acétique. L'élimination de sels d'ammonium est traitée dans la publication de *Wrangell* et *Beutelspacher*.

3. La formation du nitroso-indole ne s'effectue d'une manière satisfaisante que dans un domaine restreint de concentrations en ions NO_2^- . On est limité du côté des faibles concentrations par l'imprécision des mesures qui croît avec la diminution des extinctions. La limite supérieure est déterminée par le fait qu'à partir d'une certaine concentration la réaction entre l'indole et les ions nitreux s'effectue différemment. A la place de la coloration rouge-violet qui s'intensifie progressivement en l'espace d'une minute et se maintient pendant environ 1 heure, on observe une teinte brunâtre qui apparaît immédiatement à l'addition de l'acide. Le pouvoir d'extinction de la solution n'est alors plus proportionnel à sa concentration en potassium. On doit refaire l'analyse en diluant davantage la solution résultant de la décomposition du précipité. Si, au lieu de diluer à 50 cm^3 , on étend à 100 ou 200 cm^3 , il faut aussi doubler ou quadrupler les quantités de réactifs comme l'indique le tableau suivant:

Quantité de K présumée, mgr.	on dilue avec de l'eau à cm^3	et ajoute	
		1) indole cm^3	2) SO_4H_2 cm^3
0,02 – 0,07	48	1	1
0,07 – 0,14	96	2	2
0,14 – 0,30	192	4	4

Discussion des résultats.

La relation entre l'extinction et la concentration n'est linéaire que jusqu'à une valeur voisine de $\varepsilon = 1$, au delà de laquelle les droites s'infléchissent du côté de l'axe des abscisses. On doit éviter de travailler dans cette région. D'autre part, on remarque que les droites ne convergent pas à l'origine; il y a deux raisons à cela: a) La réaction colorée échappe à l'observation au delà de la dilution limite en colorant de $1:2,8 \cdot 10^6$, comparable à celle d'une réaction à la touche déjà passablement sensible. b) Une perte moyenne de l'ordre de 0,007 mgr. de K est éprouvée au cours de chaque analyse. Elle est due à la solubilité du précipité et à l'entraînement inévitable de particules de ce dernier par les opérations de lavage. Les pertes accidentelles dues à ce dernier facteur sont essentiellement responsables de la dispersion des résultats et déterminent la limite de la précision de toutes les méthodes au cobaltinitrite de sodium.

Nous rappelons ce qui différencie la présente méthode de celle de *Wrangell* et *Beutelspacher*:

a) Les précipités obtenus n'ont pas la même composition. Cela peut être dû au fait que nous avons employé une solution de cobaltinitrite de sodium notablement plus concentrée. Nous avons toujours obtenu des précipités de composition identique, même dans les cas de précipitation incomplète (fig. 1, droites (2) et (3)).

b) Les concentrations en nitroso-indole sont déterminées photométriquement et non colorimétriquement, car, en considération des pertes liées à la précipitation du potassium, il ne nous paraît pas rationnel de déterminer ce dernier en comparant les solutions issues de la décomposition des précipités avec une solution nitreuse étalon calculée stoechiométriquement et qui ne tient pas compte des pertes en question. Si l'on désire s'en tenir à une mesure colorimétrique, on peut employer la solution de comparaison indiquée, mais celle-ci doit en tout cas être préalablement étalonnée avec des solutions obtenues à partir de quantités connues de potassium, après quoi elle pourra être utilisée comme solution de référence pour toutes les autres analyses.

c) L'introduction de trois taux de dilution triple le domaine d'utilisation de la méthode.

Les sources d'erreur se répartissent en trois catégories: a) erreur relative aux mesures optiques, b) erreur relative à la position des droites d'étalonnage obtenues expérimentalement, c) erreur due aux opérations chimiques proprement dites. Le calcul montre que a) et b) sont négligeables en comparaison de c), qui est sensiblement indépendante de la quantité de potassium. L'erreur relative est donc en première approximation inversement proportionnelle à celle-ci et il y a intérêt à doser la plus grande quantité possible de potassium. La précision moyenne est de 3 à 4 % entre 0,15 et 0,30 mgr. de potassium.

RÉSUMÉ.

Il est décrit une variante de la méthode de dosage du potassium au cobaltinitrite de sodium, utilisant comme réactif le produit commercial. Après décomposition du précipité par la soude caustique, les ions nitreux sont déterminés photométriquement sous forme de nitroso-indole. Le domaine d'application va de 0,02 à 0,30 mgr. de K, avec une précision moyenne de 4 %. Les précipités obtenus dans les conditions indiquées répondent à la formule $2 [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{KNa}_2 + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_2\text{Na}$.

Ce travail a été exécuté dans le cadre des recherches effectuées par M. G. Joyet, Dr. Sc., P. D., au

*Service des recherches expérimentales,
Centre Anti-Cancéreux Romand à Lausanne.*
