

207. Dosage spectrophotométrique du magnésium

par Y. Ruseconi, D. Monnier et P. E. Wenger.

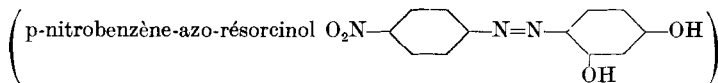
(30 VII 48)

Introduction:

Au cours de notre étude colorimétrique du dosage du magnésium, nous avons constaté des phénomènes de masquage de la réaction magnésion-magnésium, soit en présence de zinc, soit en présence d'aluminium. Ces phénomènes, qui présentent des caractéristiques remarquables, doivent être étudiés à fond pour trouver leur explication. Nous tenons néanmoins à publier immédiatement ce mémoire comme prise de date, en nous réservant l'étude du sujet.

1. Choix du réactif.

De tous les réactifs du magnésium proposés dans les deux rapports de la Commission Internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux, le magnésion



nous a paru être le meilleur pour une application colorimétrique, étant donné sa bonne spécificité et sa grande stabilité.

2. Principe.

On sait que le magnésion réagit avec le magnésium, en milieu alcalin (p_H 13), en donnant, par adsorption, un précipité bleu. Cette réaction est très sensible et permet de déceler le magnésium jusqu'à une dilution de $7 \cdot 10^{-6}$.

D'autre part, le réactif seul est violet en milieu alcalin. Il nous a donc semblé que la décoloration du réactif violet par les ions Mg^{++} pourrait servir à un dosage colorimétrique.

En effet, quoique nous soyons en présence d'un phénomène d'adsorption, la courbe obtenue en mesurant la densité colorimétrique (D) en fonction de la concentration du magnésium est presque rectiligne dans des limites de concentrations déterminées (voir courbe fig. 1), et les résultats sont rigoureusement reproductibles.

3. Réactifs utilisés.

Magnésion (ou p-nitrobenzène-azo-résorcinol): solution à 0,004% dans l'alcool éthylique à 50% (filtrer après dissolution).

Hydroxyde de potassium: solution à environ 22% dans l'eau. On dissout 250 gr. de KOH dans 1 l. d'eau distillée.

Sulfate de magnésium (en vue de l'établissement de la courbe de référence): SO_4Mg , 7 H_2O ; solution à 0,1% de Mg dans l'eau. On dissout 10,135 gr. de SO_4Mg , 7 H_2O dans 1 l. d'eau distillée.

La préparation de la *solution de base* s'effectue de la façon suivante:

Dans un ballon jaugé de 50 cm^3 , on introduit 10 cm^3 de la solution de magnésion, puis 2 cm^3 de la solution d'hydroxyde de potassium. Il se produit une coloration violette. On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Introduite dans une cuve de 4 cm. de longueur (1), cette solution présente à l'absorptiomètre *Spekker-Hilger*, lorsque l'on utilise de filtre 605 ($\lambda = 5500 \text{ \AA}$), une densité colorimétrique égale à 1,03 ($K = D/l$; K étant le coefficient d'extinction).

Tous nos essais ont été effectués avec la même solution de réactif, ce dernier étant très stable en solution alcoolique (il peut se conserver plusieurs mois). Il est avantageux d'en préparer une forte quantité, car il est indispensable d'établir une courbe de référence pour chaque nouvelle solution de réactif.

4. Etablissement de la courbe de référence.

On introduit dans un ballon jaugé de 50 cm^3 , n cm^3 de solution de magnésium à 0,1%, puis 10 cm^3 de la solution de magnésion et 2 cm^3 de la solution d'hydroxyde de potassium.

On complète ensuite à 50 cm^3 par de l'eau distillée. On agite et filtre immédiatement sur un filtre sec et l'on mesure D au colorimètre. La coloration est très stable et la lecture peut se faire même après quelques heures.

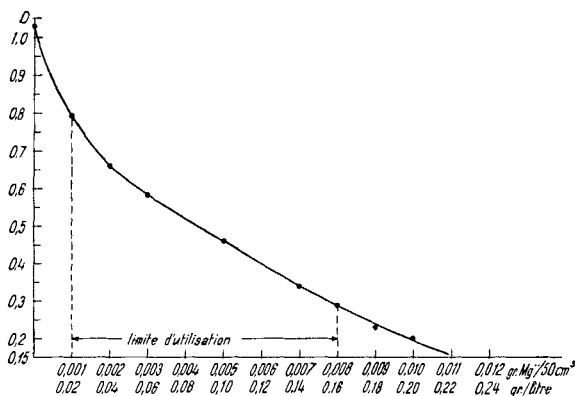


Fig. 1.

5. Sensibilité et précision de la méthode.

Cette méthode relativement peu sensible pour des concentrations en magnésium comprises entre 20 et 160 mgr./l. (seule partie utilisable de la courbe), présente cependant une grande précision (au point de vue colorimétrique): 1% en moyenne. Par conséquent, en travaillant

sur 50 cm³ de solution (valeur minimum nécessaire au dosage), on peut doser 2 à 10 mgr. de magnésium. Cette méthode ne peut donc pas être appliquée au dosage de très petites quantités de magnésium. Elle donne des résultats satisfaisants pour des mélanges renfermant 0,5 % à 10 %, de cet élément.

La précision de la méthode est due à la stabilité de la coloration, et au fait que celle-ci ne dépend pas du p_H , lorsque celui-ci est supérieur à 13. On pourrait utiliser la première partie de la courbe, pour laquelle la sensibilité est plus grande, mais dans ces conditions de concentration, les résultats ne sont pas suffisamment reproductibles. Pour des concentrations plus grandes que 200 mgr./l., les résultats ne présentent pas non plus une bonne reproductibilité et la précision ne dépasse pas 5 %; la méthode est cependant utilisable.

6. Influence d'ions étrangers.

Le réactif est assez spécifique; nous constatons pourtant que les ions Cd⁺⁺, Cu⁺⁺, Zn⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Be⁺⁺, Mn⁺⁺, Ca⁺⁺, entre autres, gênent, soit par une action directe sur le réactif, soit par une diminution de la sensibilité. Lors de notre étude sur l'effet d'ions étrangers, nous avons constaté que le zinc (élément se rencontrant très fréquemment avec le magnésium) perturbe la réaction en produisant une espèce de masquage, celui-ci pouvant devenir total dans des conditions déterminées. En effet, en présence d'un excès de zinc, la réaction hydroxyde de magnésium-magnésion n'a plus lieu. Tout se passe comme si, au p_H 13, l'anion zincique formait un composé avec les ions Mg⁺⁺.

Nous avons alors entrepris l'étude quantitative de l'action du zinc sur le magnésium.

Pour ce faire, nous avons effectué une série d'essais colorimétriques de solutions renfermant chacune une concentration en zinc de 0,00367 mol.-gr./l. (12 cm³ d'une solution de sulfate de zinc renfermant 0,1 gr./100 cm³ de Zn), auxquelles nous avons ajouté des quantités croissantes d'une solution de sulfate de magnésium (0,1 gr./100 cm³ de Mg⁺⁺). Les résultats sont donnés au tableau I et par la courbe C (fig. 2). Les concentrations en magnésium sont portées sur l'axe des abscisses; les ordonnées indiquent la densité colorimétrique (D).

Tableau I.

Essais	Mg ⁺⁺ gr./50 cm ³	Zn ⁺⁺ gr./50 cm ³	D
1	0,000	0,012	1,03
2	0,002	0,012	0,95
3	0,005	0,012	0,95
4	0,007	0,012	0,93
5	0,012	0,012	0,88
6	0,014	0,012	0,74

L'examen de la courbe du magnésium (A) et celle du magnésium en présence de zinc (C) montre que ce dernier diminue très fortement la sensibilité. Mais, dans ces conditions, il n'y a pas de masquage complet, même pour de faibles quantités de magnésium, comparées à celles du zinc.

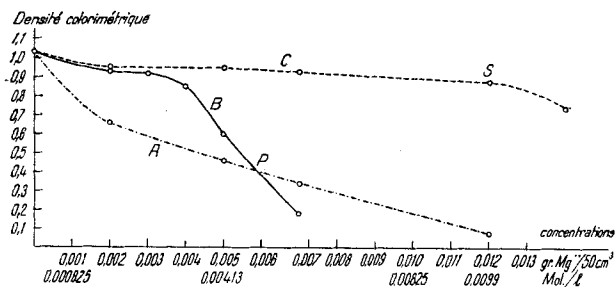


Fig. 2.

Nous avons constaté, au cours d'autres essais, que le masquage augmentait avec le p_H de la solution et pouvait être total dans une solution fortement alcaline.

Nous avons également étudié le masquage du magnésium par l'aluminium sur des solutions renfermant chacune une concentration en aluminium de 0,00371 mol.-gr./l. (obtenue à partir d'une solution de sulfate d'aluminium à 0,1 gr. de Al pour 100 cm³).

Le phénomène est encore plus complexe que pour le zinc. L'effet de masquage diminue beaucoup plus rapidement avec des concentrations croissantes de magnésium (courbe B). Dans les conditions où nous travaillons, lorsque le rapport Mg/Al est de 3,67/4,93, il n'y a plus de masquage. Au delà de cette valeur, on observe le phénomène inverse. Ainsi donc, en présence de petites quantités d'aluminium, la sensibilité de la réaction magnésium-magnésion est fortement augmentée. Ce phénomène est d'autant plus remarquable qu'il n'y a pas de réaction entre l'aluminium et le magnésion seuls.

RÉSUMÉ.

Nous avons mis au point un dosage colorimétrique du magnésium par le magnésion et étudié l'effet gênant du zinc et de l'aluminium en présence de quantités variables de magnésium.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique
et de Microchimie de l'Université.