

71. Sur le dosage volumétrique du fluor

par G. Brunisholz et J. Michod.

(25 I 54)

Pour doser le fluor, on utilise généralement la méthode de *Willard & Winter*¹⁾. Le fluor est séparé des éléments gênants par transformation en H_2SiF_6 et distillation à la vapeur d'eau. On titre le distillat avec une solution de nitrate de thorium. Il y a précipitation de ThF_4 peu soluble; le terme du titrage est reconnu au moyen d'alizarine-sulfonate de sodium qui forme avec le thorium une laque rose.

De nombreux auteurs²⁾ ont étudié la méthode au nitrate de thorium dont les détails sont très controversés. Le virage n'est pas net; l'indicateur est partiellement adsorbé par ThF_4 , en donnant une coloration semblable à celle de la laque, bien avant que le terme du titrage soit atteint. L'utilisation du chrome-azurol au lieu d'alizarine-sulfonate³⁾, d'un indicateur mixte (bleu de méthylène + alizarine-sulfonate)⁴⁾ ou encore d'un colloïde de protection⁵⁾ n'apporte, d'après notre expérience, pas d'amélioration notable. L'emploi d'un tampon (acide monochloracétique + monochloracétate de sodium), préconisé par la plupart des auteurs, rend le virage encore moins net (formation de complexes).

Récemment, la méthode au nitrate de thorium a fait l'objet d'une étude comparative⁶⁾ à laquelle ont participé dix analystes expérimentés. Leurs résultats présentent des différences considérables; même en faisant abstraction d'une détermination qui ne concorde pas du tout avec les neuf autres, l'écart entre les valeurs extrêmes est encore supérieur à 20%. Les conclusions résultant de ce travail correspondent à celles de notre expérience: la méthode au nitrate de thorium est très délicate et d'une précision bien inférieure à celle qu'on admet généralement.

Titration du fluor par les sels céreux.

Le fluorure de cérium CeF_3 étant très peu soluble, plusieurs auteurs ont proposé de doser le fluor par titrage avec des solutions de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. *Kurtenacker & Jurenka*⁷⁾ ainsi que *Batchelder & Meloche*⁸⁾ utilisent différents colorants comme indicateurs; le virage est dû au changement de pH provenant de l'hydrolyse de l'excès de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ou à l'adsorption du colorant par CeF_3 lorsque le terme du titrage est atteint. *Nichols & Olson*⁹⁾ décèlent le point d'équivalence avec l'élec-

¹⁾ *H. H. Willard & O. B. Winter*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **5**, 7 (1933).

²⁾ Voir *E. Rink*, Bl. [5] **15**, 310 (1948); *Fresenius-Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Band VIIa α , p. 199—209 (Springer, Berlin 1950).

³⁾ *R. F. Milton*, Analyst **74**, 54 (1949) (par Chem. Abstr. **43**, 3744e (1949)).

⁴⁾ *H. Balczó*, Österr. Chem. Z. **50**, 146 (1949) (par C. **1950**, II, 2228).

⁵⁾ *J. F. Ellis & W. K. R. Musgrave*, Soc. **1950**, 1969.

⁶⁾ *L. J. Hardin* (Associate Referee), J. of A.O.A.C. **36**, 237 (1953).

⁷⁾ *A. Kurtenacker & W. Jurenka*, Z. anal. Ch. **82**, 210 (1930).

⁸⁾ *G. Batchelder & V. W. Meloche*, Am. Soc. **53**, 2131 (1931).

⁹⁾ *M. L. Nichols & J. S. Olson*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **15**, 342 (1943).

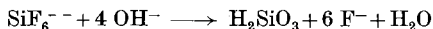
trode de verre. *Allen & Furman*¹⁾ titrent, à $70^0 \pm 1^0$, en présence du système rédox ferrocyanure/ferricyanure dont le potentiel est fonction de la concentration de Ce^{+++} ($\text{KCe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ est peu soluble).

Ces différents titrages sont ou très délicats (méthodes visuelles) ou assez longs (méthodes potentiométriques). D'autre part, ils ne sont pas applicables aux fluosilicates.

Reprenant les essais sur la détermination du fluor par les sels céreux, nous avons d'abord établi deux méthodes indirectes applicables aussi bien aux fluorures qu'aux fluosilicates solubles²⁾. Nous avons constaté, à l'encontre de certains des auteurs cités ci-dessus, que la réaction de précipitation de CeF_3 est stoechiométrique.

Dans une étude sur les indicateurs d'ions métalliques, *Schwarzenbach*³⁾ a montré que la murexide donne des complexes colorés avec de nombreux cations. Nous avons constaté que la murexide forme avec les ions Ce^{+++} , en milieu alcoolique, un complexe jaune-orangé assez peu stable. En employant cet indicateur pour reconnaître le point d'équivalence, nous avons pu mettre au point une méthode simple pour la détermination du fluor.

A. Principe de la méthode. La solution à analyser, qui peut contenir des fluorures ou des fluosilicates, est d'abord rendue légèrement alcaline de façon à transformer la plus grande partie des fluosilicates en fluorures alcalins:



Ensuite on ajuste le pH à env. 5–6; on ajoute du méthanol et un peu de murexide comme indicateur, puis on titre avec une solution de CeCl_3 0,05-n. Il y a précipitation de CeF_3 . Au point d'équivalence, l'indicateur vire du rose-violet au rose-orangé.

B. Mode opératoire. La solution à titrer peut contenir de 1 à 10 mg F dans un volume maximum d'env. 50 cm³. On y introduit une goutte de bleu de bromothymol et ensuite NaOH 0,1-n. ou 0,2-n. (exempt de carbonate) jusqu'à coloration bleu persistant de l'indicateur. Puis on ajoute, goutte à goutte, HCl 0,1-n. jusqu'au virage de l'indicateur au jaune (éviter tout excès de HCl!). Après adjonction d'un volume égal de méthanol et de quelques gouttes de solution de murexide (il faut obtenir une coloration rose-violet pas trop intense), on titre *lentement* avec la solution de CeCl_3 (microburette de 5 ou 10 cm³). On compare la coloration de la solution à titrer à celle d'un standard (solution de CoCl_2). La solution à analyser prend peu à peu la teinte du témoin. Au terme du titrage, elle vire du rose-violet au rose-orangé et on observe une nette différence de coloration entre les deux solutions.

Une certaine quantité de Ce^{+++} étant nécessaire pour faire virer l'indicateur, il faut soustraire du volume de CeCl_3 utilisé le volume (env. 0,03 cm³) d'un «essai à blanc» (même volume de méthanol à 50% et même quantité de murexide). En absence de fluor, le virage se fait du rose-violet au jaune-orangé.

¹⁾ *N. Allen & N. Furman*, Am. Soc. **55**, 90 (1933).

²⁾ *J. Michod*, thèse, Lausanne 1954.

³⁾ *G. Schwarzenbach & H. Gysling*, Helv. **32**, 1314 (1949).

Réactifs. 1. NaOH $\sim 0,1$ -n. (ou $\sim 0,2$ -n.) exempt de carbonate.

2. HCl $\sim 0,1$ -n.

3. CeCl_3 0,05-n. On dissout 12,5 g $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ puriss. «exempt d'autres terres» (produit *Merck*) dans 2 l d'eau distillée exempte de CO_2 . On laisse reposer 2 jours; s'il y a formation d'un précipité, on filtre. Pour déterminer le titre de la solution, on précipite le cérium, dans des prises de 100 cm^3 , par l'acide oxalique et pèse sous forme de CeO_2^1).

4. Méthanol puriss.

5. Bleu de bromothymol (indicateur de pH), solution alcoolique à 0,1%.

6. Murexide, solution fraîchement préparée (env. 10 mg dans 20 cm^3 d'eau distillée).

7. Solution-témoin. On dissout 0,3 g CoCl_2 , 6 H_2O dans 100 cm^3 H_2O .

Remarques. 1. A l'approche du point d'équivalence, le CeF_3 précipité adsorbe en partie l'indicateur et prend une teinte rose. Par conséquent, le virage se fait du rose-violet (couleur de la murexide), non pas au jaune-orangé (couleur du complexe avec Ce^{+++}) mais au rose-orangé.

2. Pour préparer la solution titrée de cérium, le chlorure céreux convient mieux que le nitrate qui contient généralement un peu de sels cériques fortement hydrolysables. Le pH de la solution de CeCl_3 ne doit pas être inférieur à env. 5 (contrôle au vert de bromocrésol: coloration bleu-vert à bleue). Le cas échéant, on ajoute quelques cm^3 de NaOH dilué et on chauffe à ébullition; on laisse reposer 2 jours, puis on filtre.

3. Toutes les substances qui précipitent ou complexent les ions Ce^{+++} gênent le titrage, p.ex. les ions CO_3^{--} , SO_4^{--} , PO_4^{--} et CH_3COO^- . Les ions Cl^- n'ont pas d'influence jusqu'à une concentration d'env. 0,1-m.

4. Le titrage du fluor par le cérium ne doit être exécuté qu'en milieu *très faiblement acide*. Lors de l'ajustage du pH de la solution à analyser à env. 5–6, il faut éviter tout excès de HCl, sinon les résultats deviennent trop faibles. L'emploi d'un tampon n'est pas possible.

5. L'ion carbonate gênant les titrages, toutes les solutions doivent être préparées avec de l'eau distillée exempte de CO_2 .

6. Le méthanol utilisé doit être très pur.

C. *Résultats.* Dans le tableau I, nous avons consigné les résultats obtenus par titrage de prises d'une solution de NaF (préparée par pesée directe de NaF «Reagent Grade», *Baker*). Le titre de cette solution a été contrôlé par dosage acidimétrique de l'acide fluorhydrique mis en liberté par échange d'ions (résine Amberlite JR-120, «analytical grade», colonne en polyéthylène).

Le tableau II montre les résultats des titrages effectués sur des prises d'une solution d'acide fluosilicique env. m/600, obtenue par dilution de H_2SiF_6 m/60 (préparée à partir de H_2SiF_6 C.P. grade, *Baker*). Calculée sur la moyenne de nos résultats du tableau II, la solution H_2SiF_6 m/60 contient 1,95₂ g F par litre. Les analyses de contrôle, effectuées d'après deux méthodes classiques, ont donné 2,00₂ mg F (méthode de *Penfield*²⁾: titrage acidimétrique en présence d'alcool et de KCl) et 1,93₆ g F (méthode de *Schucht & Möller*³⁾: titrage acidimétrique en présence de CaCl_2).

Le titrage du fluor par CeCl_3 donne des résultats reproductibles et d'une bonne précision pour des quantités de 1 à 10 mg F. La réaction de précipitation de CeF_3 étant stoechiométrique, il n'y a pas lieu d'utiliser un facteur empirique ou une courbe d'étalonnage. Lorsque la prise contient plus de 10 mg F, l'adsorption de la murexide par le précipité devient gênante. Pour des quantités inférieures à 1 mg F, les résultats sont incertains. La dilution n'a pas d'influence sur le

¹⁾ *Fresenius-Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Bd. 3, p. 671 (Springer, Berlin 1942).

²⁾ *S. Penfield*, Z. anal. Ch. **21**, 120 (1882).

³⁾ *L. Schucht & W. Möller*, B. **39**, 3693 (1906).

titrage; on ne peut cependant pas la pousser trop loin, car alors le virage n'est plus aussi net. La méthode convient pour le dosage du fluor après distillation selon *Willard & Winter*¹⁾ (voir un mémoire ultérieur).

Tableau I.
Dosage du fluor dans des solutions de NaF.

N°	mg F donnés	volume ¹⁾	cm ³ CeCl ₃ 0,04968-n.	mg F trouvés	moyenne mg F	erreur	
						mg	%
1	9,28	100	9,91	9,35	9,33	+0,07	+0,8
2	9,28	120	9,86	9,31		+0,03	+0,3
3	7,42	80	7,91	7,47		+0,05	+0,7
4	7,42	100	7,94	7,49	7,48	+0,07	+0,9
5	5,57	60	5,95	5,62		+0,05	+0,9
6	5,57	100	5,96	5,63		+0,06	+1,1
7	3,71	40	3,92	3,70	5,62 ₅	-0,01	-0,3
8	3,71	100	3,96	3,74		+0,03	+0,8
9	3,71	60	3,92	3,70		-0,01	-0,3
10	3,71	60	3,93	3,71	3,71 ₄	0	0
11	3,71	60	3,94	3,72		+0,01	+0,3
12	1,86	20	1,96	1,85		-0,01	-0,5
13	1,86	100	1,97	1,86	1,85 ₅	0	0
14	1,48	80	1,57	1,48		0	0
15	1,48	100	1,58	1,49		+0,01	+0,7
16	1,11	60	1,16	1,10	1,48 ₅	-0,01	-0,9
17	1,11	100	1,15	1,09		-0,02	-1,8

¹⁾ Solution aqueuse + méthanol.

Tableau II.
Dosage du fluor dans des solutions de H₂SiF₆.

N°	cm ³ H ₂ SiF ₆ ~ m/600	cm ³ sol. Ce+++	mg F trouvés	moyenne	écart	
					mg	%
1	20	4,18 ¹⁾	3,90	3,90 ₃	0	0
2	20	4,17 ¹⁾	3,89		-0,01	-0,3
3	20	4,17 ¹⁾	3,89		-0,01	-0,3
4	20	4,19 ¹⁾	3,91		+0,01	+0,3
5	20	4,15 ²⁾	3,92		+0,02	+0,5
6	20	4,14 ²⁾	3,91		+0,01	+0,3
7	40	8,42 ¹⁾	7,86	7,82	+0,02	+0,3
8	40	8,47 ¹⁾	7,90		+0,06	+0,8
9	40	8,38 ¹⁾	7,82		-0,02	-0,3
10	40	8,35 ¹⁾	7,79		-0,05	-0,6

¹⁾ Solution de Ce(NO₃)₃ 0,04911-n.

²⁾ Solution de CeCl₃ 0,04968-n.

¹⁾ *H. H. Willard & O. B. Winter*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 7 (1933).

SUMMARY.

A simple and accurate volumetric method for the determination of fluorine is described. The titration is carried out in 50 % methanol solution, using standard cerous chloride solution as titrant and murexide as indicator. Stoichiometric results are obtained with solutions containing 1 to 10 mg F. The method is suitable for titrating the distillates collected in the *Willard-Winter* steam distillation of fluosilicic acid.

Laboratoire de Chimie minérale et analytique
de l'Université, Lausanne.

72. Die Ionisationskonstante von Nicotinsäureamid in wässriger Lösung

von A. V. Willi.

(25. I. 54.)

Nicotinsäureamid sollte als substituiertes Pyridin noch deutlich basische Eigenschaften haben. Es wäre also anzunehmen, dass wässrige Lösungen von reinem Nicotinsäureamid pH-Werte beträchtlich oberhalb 7 aufwiesen. Dagegen wird von Nicotinsäureamid-Präparaten für medizinische Zwecke verlangt, dass sie in wässriger Lösung neutral oder schwach sauer reagieren, so fordert z. B. die „British Pharmacopoeia“¹⁾ pH-Werte zwischen 5,5 und 7,5 in 10-proz. Lösung. Eine genaue Bestimmung der Basizität von Nicotinsäureamid erschien also wünschenswert.

Die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung einer schwachen Base, die weder saure noch basische Verunreinigungen enthält, ist näherungsweise gegeben durch Gleichung (1):

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot P_w} / [\text{B}], \quad (1)$$

wo [B] die Konzentration der Base, P_w das Ionenprodukt des Wassers und K die Ionisationskonstante der Base bedeuten:

$$[\text{B}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{BH}^+] = K. \quad (2)$$

Zur Bestimmung der Ionisationskonstante von Nicotinsäureamid wurden die Absorptionsspektren dieser Verbindung in wässrigen Lösungen von verschiedenen pH und Ionenstärken bei $20,0^\circ \pm 1,0^\circ$ gemessen. Zur Einstellung der H^+ -Konzentration diente stark verdünnte Salzsäure oder Natronlauge. Die Ionenstärke wurde durch KCl-Zugabe variiert.

¹⁾ British Pharmacopoeia 1953, 359.