

250. Sur le dosage acidimétrique de l'acide phosphorique et des phosphates

par G. Brunisholz.

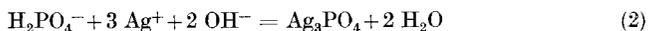
(21 X 47)

On dose généralement l'acide phosphorique par titrage avec de la soude jusqu'à neutralisation de la première fonction acide (indicateur: vert de bromocrésol) ou des deux premières fonctions acides (indicateur: thymolphtaléine). Il est par contre impossible de doser directement la 3ème fonction acide, car la 3ème constante de dissociation de l'acide phosphorique est trop petite ($k_3=1,3 \times 10^{-12}$). Pour pouvoir la titrer, il est nécessaire de précipiter l'anion phosphate sous forme de phosphate tertiaire insoluble, afin d'éliminer l'influence de l'hydrolyse. Différents sels ont été proposés pour effectuer cette précipitation, notamment CaCl_2 , BaCl_2 et AgNO_3 . Le nitrate d'argent est certainement le plus indiqué, car les phosphates acides d'argent ne précipitent pas en solution diluée et il ne se forme aucun sel basique. On obtient de ce fait uniquement une précipitation de phosphate tertiaire, ce qui n'est pas le cas si l'on emploie CaCl_2 ou BaCl_2 .

La neutralisation de l'acide phosphorique en présence de nitrate d'argent se fait suivant l'équation:



Par cette réaction on peut déterminer l'acidité totale dans une solution contenant des phosphates. Pour doser l'anion phosphate dans un mélange d'acides ou de sels, on amène d'abord le p_{H} de la solution à la valeur correspondant au phosphate diacide. Le titrage acidimétrique en présence de nitrate d'argent permet alors d'établir la teneur en phosphate:



Cette méthode, qui permet le dosage rapide de l'acide phosphorique, présente un grand intérêt pratique; le sujet a été traité par plusieurs auteurs.

*Moerk et Hugues*¹⁾, *Sanfourche et Focet*²⁾ ainsi que *Gerber et Miles*³⁾ utilisent les réactions 1 ou 2 et titrent l'acide phosphorique ou les phosphates diacides en présence de nitrate d'argent par NaOH 0,1 n. en employant le rouge de méthyle comme indicateur; *Simmich*⁴⁾ préconise l'emploi du bleu de bromothymol. Cependant aucune de ces

¹⁾ *Moerk et Hugues*, Am. J. Pharm. **94**, 650 (1922).

²⁾ *A. Sanfourche et B. Focet*, Bl. [4] **53**, 963 (1933).

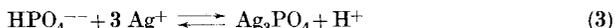
³⁾ *A. G. Gerber et F. T. Miles*, Ind. Eng. Chem. Anal. **10**, 519 (1938).

⁴⁾ *H. Simmich*, Z. angew. Ch. **48**, 566 (1935).

méthodes ne nous a donné satisfaction pour des raisons qui seront indiquées plus tard. Ayant souvent à faire des dosages d'acidité totale en présence de phosphates, nous avons repris l'étude du problème.

I. Influence de la concentration du cation Ag^+ sur l'allure des courbes de neutralisation.

Lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent à une solution de phosphate acide, par exemple Na_2HPO_4 , la réaction suivante a lieu :



La solubilité d' Ag_3PO_4 , très faible en solution neutre, n'est pas négligeable en solution même faiblement acide¹⁾. La réaction (3) n'est donc pas quantitative; elle conduit à un équilibre. La quantité de H^+ mise en liberté — en d'autres termes l'acidité de la solution — dépend, pour une concentration donnée de HPO_4^{--} , de la concentration de l' Ag^+ ; le p_H de la solution s'abaisse si l'on augmente la teneur en $AgNO_3$. Par conséquent l'allure de la courbe de neutralisation de l'acide phosphorique en présence de nitrate d'argent dépend de la concentration de l' $AgNO_3$.

Un calcul d'orientation, dans lequel interviennent les trois constantes de dissociation de l'acide phosphorique et le produit de solubilité d' Ag_3PO_4 , a permis de conclure que l'on doit obtenir une variation assez brusque du p_H au point d'équivalence, si la concentration d' $AgNO_3$ est maintenue entre 0,05 et 0,1. Les courbes de neutralisation déterminées à l'aide de l'électrode de verre²⁾ confirment cette conclusion (les électrodes H_2/Pt , à quinhydrone et d'antimoine ne sont pas utilisables en présence de nitrate d'argent). La figure 1

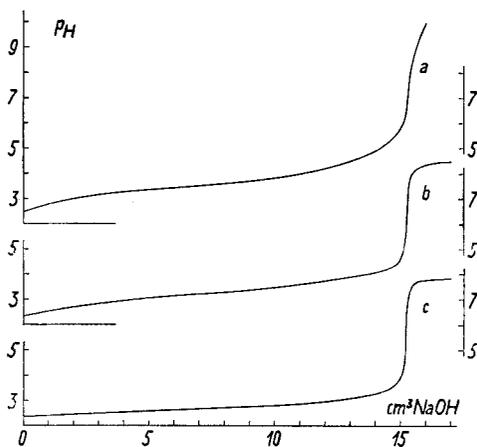


Fig. 1.

Titration de 10 cm³ H₃PO₄ 0,1513 n. par NaOH 0,09928 n. en présence d' $AgNO_3$

¹⁾ G. Brunisholz, Thèse, Berne 1944.

²⁾ Les mesures ont été faites avec un p_H -mètre «Metrohm».

montre les courbes de titrages obtenues en solution relativement diluée, la figure 2 celles obtenues en solution plus concentrée. Les solutions à titrer contenaient du nitrate d'argent en quantité suffisante pour précipiter tout le phosphate à l'état d' Ag_3PO_4 et pour obtenir la concentration voulue en Ag^+ au point d'équivalence.

courbe	cm ³		c _{Ag⁺} au point d'équivalence
	H ₂ O	AgNO ₃ 0,1 n.	
a	58,6	16,1	0,001
b	49,6	25,1	0,01
c	9,6	65,1	0,05

Point d'équivalence: 15,24 cm³ NaOH.

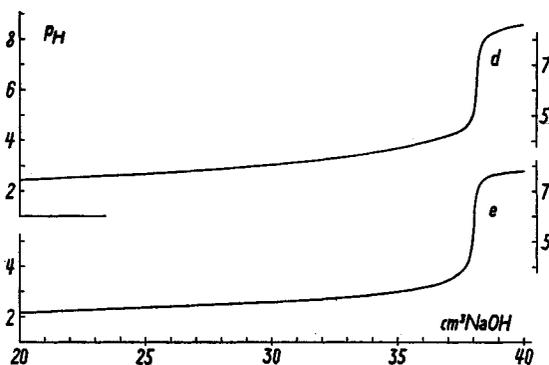


Fig. 2.

Titration de 25 cm³ H₃PO₄ 0,1513 n. par NaOH 0,09928 n. en présence d'AgNO₃.

courbe	cm ³		c _{Ag⁺} au point d'équivalence
	H ₂ O	AgNO ₃ 1 n.	
d	—	4,45	0,01
e	—	7,15	0,05

Point d'équivalence: 38,10 cm³ NaOH.

Il ressort clairement des Fig. 1 et 2 que la concentration du nitrate d'argent a une grande influence sur l'allure des courbes de titrages. Ce fait ne semble pas avoir été retenu jusqu'à présent; en effet les auteurs des différentes méthodes publiées indiquent la quantité de nitrate d'argent à employer en cm³ ou en équivalents, sans tenir compte du volume de la solution. Il peut alors arriver que la concentration du cation Ag^+ soit insuffisante pour obtenir un virage net de l'indicateur.

II. *Choix de l'indicateur.*

Les courbes c et e (Fig. 1 et 2) montrent qu'il faut utiliser pour le titrage de l'acide phosphorique en présence de nitrate d'argent un indicateur virant entre p_H 5 et p_H 7. De tous les indicateurs qui entrent en ligne de compte, le rouge de chlorophénol semble être le plus indiqué; il vire du jaune au violet entre p_H 5,0 et p_H 6,6. La coloration jaune de l' Ag_3PO_4 précipité ne gêne pas la perception du virage. Le bleu de bromothymol (virage du jaune au bleu entre p_H 6,0 et p_H 7,6) est également utilisable à condition de titrer jusqu'à coloration verte de la solution, comme le prescrit d'ailleurs *Simmich*. En présence du précipité jaune du phosphate d'argent, le virage du rouge de chlorophénol est cependant plus facile à reconnaître que celui du bleu de bromothymol.

III. *Influence de la lumière.*

Il est évident que le dosage de l'acide phosphorique en présence de nitrate d'argent ne peut être exécuté à la lumière directe du soleil. L'expérience a montré que même la lumière diffuse d'intensité moyenne (éclairage normal) est nuisible. Le précipité d' Ag_3PO_4 devient verdâtre ou noirâtre. L'indicateur (aussi bien le bleu de bromothymol que le rouge de chlorophénol) est détruit sous l'influence de la lumière en présence de sels d'argent; il est alors très difficile de repérer le point d'équivalence, même si l'on rajoute de l'indicateur. Toutes ces difficultés sont écartées si l'on prend soin d'effectuer le dosage à la lumière diffuse de faible intensité (choisir un endroit assez sombre du laboratoire ou utiliser un écran de grandeur convenable): Le précipité d' Ag_3PO_4 reste parfaitement jaune, l'indicateur n'est pas détruit et le virage est net.

On peut exécuter le titrage à l'éclairage artificiel ordinaire, sans prendre de précautions spéciales, si l'on emploie le rouge de chlorophénol comme indicateur; par contre cet indicateur est inutilisable lorsqu'on travaille à la « lumière du jour » artificielle (tubes fluorescents).

IV. *Modes opératoires.*

A. *Détermination de l'acidité totale.*

(Il est très important d'effectuer le dosage à la lumière diffuse de faible intensité.)

On ajoute à la solution à analyser (ou, le cas échéant, à la suspension de phosphate acide peu soluble dans l'eau) de l' $AgNO_3$ 1 n. en quantité telle que la concentration du nitrate d'argent soit 0,05 à 0,1 vers la fin du titrage. On emploiera donc 0,5 à 1 cm^3 d' $AgNO_3$ 1 n. par 10 cm^3 de volume final en plus de la quantité nécessaire à la précipitation du phosphate (et éventuellement du chlorure, bromure, etc.). Après avoir introduit du rouge de chlorophénol (1 goutte pour 5 cm^3 de solution), on titre avec NaOH décimormal

exempt de carbonate, en agitant vigoureusement. Vers la fin du titrage le précipité coagule et se dépose facilement. Dès ce moment on titre goutte à goutte et, après avoir bien agité, on laisse reposer quelques secondes pour pouvoir observer la coloration de la solution surnageante. Le point d'équivalence est atteint lorsque la coloration a passé du jaune au violet. (On ne tiendra pas compte d'une légère nuance violacée pouvant éventuellement apparaître juste avant le point d'équivalence.)

Réactifs: AgNO_3 1 n. (solution non titrée)
 NaOH 0,1 n. exempt de carbonate
 rouge de chlorophénol (solution à 0,1% dans alcool à 20%).

Calcul: 10000 cm^3 NaOH 0,1 n. correspondent à 1 éq.-gr. de H^+ .

Remarques.

L'eau distillée utilisée pour préparer les solutions doit être exempte de CO_2 .

On emploiera pour ce titrage de préférence des ballons *Erlenmeyer* de 250 ou 300 cm^3 .

Si on laisse couler la soude en jet trop fort dans la solution à titrer, on obtient une précipitation d'oxyde d'argent, surtout lorsqu'on s'approche du point d'équivalence. L' Ag_2O précipité peut se recouvrir d'une couche d' Ag_3PO_4 ; il ne se transforme alors pas complètement en phosphate d'argent. Les résultats deviennent trop forts. On évite cette cause d'erreur en utilisant une burette à pointe très fine qui donne des gouttes de 0,02 à 0,03 cm^3 et en agitant vigoureusement pendant tout le titrage.

A défaut de rouge de chlorophénol, on peut utiliser le bleu de bromothymol en titrant, dans les mêmes conditions, jusqu'à coloration verte de la solution surnageante.

B. Détermination du phosphate.

On ajoute à la prise à analyser du vert de bromocrésol (1 goutte par 10 cm^3 de solution). On amène la solution au pH correspondant au phosphate diacide en titrant par NaOH ou HCl décimormal, en comparant à une solution-témoin de KH_2PO_4 . Ensuite on procède comme indiqué sous A.

Réactifs: Solution-témoin de KH_2PO_4 «pour analyse» (env. 0,03 m.)
 vert de bromocrésol (solution à 0,1% dans l'alcool à 20%)
 réactifs mentionnés sous A.

Calcul: 20000 cm^3 NaOH 0,1 n. employés pour le titrage
 du phosphate diacide correspondent à 1 ion-gr. PO_4 (ou $\frac{1}{2}$ mol.-gr. P_2O_5).

Remarques.

Le vert de bromocrésol ne gêne pas le titrage en présence d' AgNO_3 , car il est complètement adsorbé avant que le point d'équivalence soit atteint. Le précipité devient de ce fait verdâtre; le repérage du virage du rouge de chlorophénol demande un peu plus d'attention que lors du titrage en absence de vert de bromocrésol.

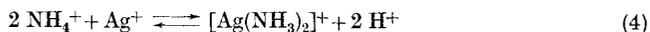
On peut aussi déterminer l'acidité totale dans une prise aliquote et effectuer le titrage en présence de vert de bromocrésol avec une autre prise. On trouve alors les cm^3 de NaOH nécessaires pour la neutralisation du phosphate diacide par différence.

V. Précision de la méthode et influence des ions étrangers.

La méthode A (détermination de l'acidité totale) donne de bons résultats (voir exemples). La méthode B (détermination du phosphate) est moins précise, surtout en présence de Ca^{++} ou de Cl^- ; ceci est dû à l'incertitude assez grande du titrage conduisant au phosphate diacide avec le vert de bromocrésol comme indicateur.

Les ions Cl^- et SO_4^{--} ainsi que les cations des métaux alcalino-terreux ne gênent pas le titrage. Par contre la méthode est inemployable en présence de Fe^{+++} et Al^{+++} .

Contrairement à l'opinion répandue dans la littérature, le cation ammonium provoque des perturbations. En effet, la réaction



conduit à un abaissement suffisant du p_{H} pour gêner le titrage. La figure 3 montre quelques courbes de neutralisation de l'acide phosphorique en présence de nitrate d'argent et de nitrate d'ammonium.

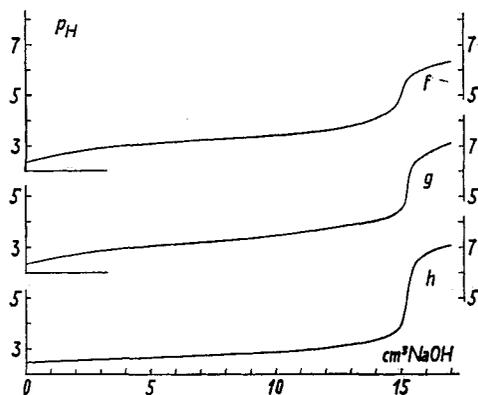


Fig. 3.

Titration de $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_3\text{PO}_4$ 0,1513 n. par NaOH 0,09928 n. en présence d' AgNO_3 et de NH_4NO_3 .

courbe	cm^3			$c_{\text{NH}_4^+}$ au point d'équivalence	c_{Ag^+}
	H_2O	NH_4NO_3 0,1 n.	AgNO_3		
f	—	50	25,1 (sol. 0,1 n.)	0,05	0,01
g	39,6	10	25,1 (sol. 0,1 n.)	0,01	0,01
h	58,3	10	6,5 (sol. 1 n.)	0,01	0,05

Point d'équivalence: $15,24 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$.

On voit que les variations du p_{H} au point d'équivalence ne sont pas assez brusques pour obtenir un virage net, quel que soit l'indicateur employé. Cependant, on peut déduire de la courbe h qu'un titrage donnant des résultats satisfaisants doit être possible, à condition d'observer un rapport convenable entre les concentrations des cations ammonium et argent et de titrer à un p_{H} déterminé. Des essais sont en cours pour résoudre ce problème.

VI. *Exemples.*

mgr. KH_2PO_4		erreur		mgr. H_3PO_4		erreur	
donnés	trouvés ¹⁾	mgr.	‰	donnés	trouvés ¹⁾	mgr.	‰
54,84	54,99	+0,15	+2,7	98,86	98,97	+0,11	+1,1
54,84	54,99	+0,15	+2,7	98,86	98,65	-0,21	-2,1
170,2	170,4	+0,2	+1,2	98,86	98,78	-0,08	-0,8
170,2	170,0	-0,2	-1,2	98,86	98,88	+0,02	+0,2
170,2	169,9	-0,3	-1,8	98,86	98,75	-0,11	-1,1
170,2	170,2	—	—	+290 mgr.	98,81	-0,05	-0,5
170,2	170,0	-0,2	-1,2	Ca^{++}	98,91	+0,05	+0,5
274,3	274,9	+0,6	+2,2	98,86	98,91	+0,05	+0,5
274,3	274,3	—	—	+410 mgr.			
274,3	274,5	+0,2	+0,7	Ba^{++}			
136,1 +80 mgr. Ca^{++}	136,2	+0,1	+0,7	98,86 +350 mgr. MgSO_4	98,91	+0,05	+0,5

mgr. H_3PO_4		erreur	
donnés	trouvés ²⁾	mgr.	‰
98,86	98,94	+0,08	+0,8
98,86	98,65	-0,21	-2,1
98,86	98,89	+0,03	+0,3
98,86	98,99	+0,13	+1,3
98,86	98,42	-0,44	-4,5
+290 mgr.	98,36	-0,5	-5,1
Ca^{++}	98,75	-0,11	-1,1
74,15	74,62	+0,47	+6,3
+5,470	74,73	+0,58	+7,8
mgr. HCl	la méthode A a donné:		
= 3,770	3,775 m. éq.-gr.		+1,3
milli-éq.	3,771 H^+ tot.		+0,3
-g. H^+ tot.			

SOMMAIRE.

On peut déterminer l'acidité totale dans une solution contenant des phosphates par titrage acidimétrique en présence de nitrate d'argent et de rouge de chlorophénol comme indicateur. La concentration du cation Ag^+ doit être entre 0,05 et 0,1 à la fin du titrage.

¹⁾ Méthode A.²⁾ Méthode B.

Les cations alcalino-terreux et les anions Cl^- et SO_4^{--} ne gênent pas; par contre, la présence de NH_4^+ , Fe^{+++} et Al^{+++} rend la méthode inemployable. Un éclairage trop intense est nuisible.

Une variante de la méthode permet de doser l'anion phosphate. La solution est d'abord amenée au p_{H} correspondant au phosphate diacide; on effectue ensuite le titrage par la soude en présence de nitrate d'argent selon la réaction:



Ecole de Chimie de l'Université de Lausanne.

251. Über Dipyrrolino-3',4':1,2; 3'',4'':4,5-benzol

(61. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen¹⁾)

von P. Ruggli † und G. Geiger.

(21. X. 47.)

In früheren Mitteilungen²⁾ wurde die Synthese verschiedener Derivate des Dipyrrolo-2',3':1,2; 2'',3'':5,4-benzols („lin. m-Benzodipyrrol“) und des Dipyrrolo-2',3':1,2; 2'',3'':4,5-benzols („lin. p-Benzodipyrrol“) beschrieben. Mit der Herstellung eines weiteren Isomeren, des Dipyrrolino-3',4':1,2; 3'',4'':4,5-benzols (I), und dessen Derivaten befasst sich die vorliegende Arbeit.

Prinzipiell bestehen für eine solche Synthese dieselben Möglichkeiten, wie sie zur Herstellung von Iso-indolin (Monopyrrolino-benzol) und dessen Derivaten zahlreich in der Literatur beschrieben sind. Am aussichtsreichsten für die Übertragung auf eine zum beidseitig anellierten Produkt führende Synthese schien uns die Umsetzung von o-Xylylen-di-halogeniden mit primären Amin³⁾. Dementsprechend benötigten wir ein 1,2,4,5-Tetrahalogenid des Durols.

Zu dessen Bereitung gingen wir von m-Xylol aus, das wir durch 24-stündiges Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure und wässriger Formalinlösung in das 1,3-Dimethyl-4,6-bis-chlormethyl-benzol (Durylenchlorid) überführten⁴⁾. Daraus erhielten wir durch Chlorieren in Acetylentetrachlorid bei 100⁰—110⁰ neben öligen Produkten in ca. 15-proz. Ausbeute das gut krystallisierte Tetrachlordurol (X).

¹⁾ 60. Mitteilung: E. Leupin und H. Dahn, *Helv.* **30**, 1945 (1947).

²⁾ P. Ruggli und A. Zimmermann, *Helv.* **16**, 69 (1933); P. Ruggli und O. Straub, *Helv.* **19**, 326 (1936) und **21**, 1084 (1938); P. Ruggli und Ch. Petitjean, *Helv.* **19**, 928 (1936).

³⁾ M. Scholtz, *B.* **31**, 414, 627, 1154, 1707 (1898); M. Scholtz und R. Wolfrum, *B.* **43**, 2304 (1910); J. v. Braun, *B.* **43**, 1359 (1910) und **51**, 103 (1918).

⁴⁾ J. v. Braun, *B.* **67**, 1094 (1934).