

96. Sur le dosage complexométrique du calcium en présence de magnésium et de phosphate

par G. Brunisholz, M. Genton et E. Plattner.

(28 III 53)

Le titrage du calcium par le sel disodique de l'acide éthylène-diamino-tétraacétique («Complexon III») selon *Schwarzenbach*¹⁾ est actuellement la méthode de dosage la plus rapide de cet élément. On ne peut, cependant, l'appliquer sans autre en présence de magnésium ou de phosphate en quantité notable. Il faut, en effet, travailler en milieu fortement alcalin. En présence de magnésium, il y a précipitation de $Mg(OH)_2$ qui entraîne un peu de calcium. Le phosphate gêne par formation de phosphate de calcium peu soluble.

Par un titrage en retour, on peut éviter les perturbations dues au magnésium. Les phosphates, eux, peuvent être aisément éliminés, avant le titrage, à l'aide d'un échangeur d'anions. Ce procédé permet de déterminer le calcium, de façon rapide et précise, dans la phosphorite.

Partie expérimentale.

I. Dosage du calcium après élimination des phosphates par échange d'ions.

A. Résine et colonne d'échange d'ions.

Nous employons l'Amberlite JR-4b (échangeur d'anions faiblement basique) «analytical grade» sous forme de chlorure. La résine est tamisée (on utilise la fraction de 0,3–0,4 mm), traitée par HCl 2-n., puis lavée par décantation pour éliminer les poussières.

Nous utilisons les colonnes, avec réservoir et valve à flotteur, décrites récemment²⁾. Remplies d'Amberlite JR-4b (env. 30 cm³), elles ont une capacité d'échange d'environ 75 milliéqu.-g d'anions. Avant de les utiliser, on fait passer 100 cm³ HCl 2-n. et on les rince avec 200 cm³ d'eau distillée (vitesse d'écoulement: env. 15 cm³/min.). La régénération des colonnes se fait de la même façon.

[La résine peut se tasser après un certain temps d'utilisation; la vitesse d'écoulement est alors fortement réduite. On remédie à cet inconvénient de la manière suivante: on plonge le tube d'écoulement de la colonne dans de l'eau distillée et fait le vide par le robinet latéral (voir fig. de la publication citée). En pénétrant dans la colonne, l'eau soulève la couche de résine.]

Remarque. L'expérience acquise, depuis presque une année, avec une douzaine de nos colonnes, montre que les valves à rodages sphériques ne fonctionnent pas avec entière sécurité, les flotteurs ne se posant parfois pas exactement sur leur siège. Par contre, les valves à rodages normalisés coniques ont toujours fonctionné normalement.

B. Mode opératoire.

a) *Élimination du phosphate par échange d'ions.* On introduit la solution à analyser, qui est acide, dans un bécher de 400 cm³ et on la dilue à env. 100–150 cm³. On ajoute 1 à 2 gouttes de jaune de méthyle (solution alcoolique à 0,1%) et ensuite NH_3 2-n. (goutte

¹⁾ G. Schwarzenbach & W. Biedermann, *Chimia* **2**, 56 (1948).

²⁾ G. Brunisholz, *Helv.* **35**, 1003 (1952).

à goutte et en agitant vigoureusement) jusqu'au virage rose → jaune-orangé (éviter d'atteindre le jaune pur). On transvase quantitativement dans le réservoir de la colonne d'échangeur et on laisse la solution s'écouler à une vitesse de 10—15 cm³/min. Ensuite on rince la colonne avec 200 cm³ d'eau distillée. On recueille l'effluent et les eaux de lavage dans un ballon *Erlenmeyer* de 750 cm³.

b) *Dosage du calcium dans la solution exempte de phosphate.*

1. *En présence de magnésium*, on dose le calcium, par titrage avec le complexon III en milieu fortement alcalin et avec la murexide comme indicateur, d'après l'un des procédés décrits sous II (p. 784).

2. *En l'absence de magnésium*, on a avantage à utiliser la méthode au noir d'ériochrome T, le virage de cet indicateur étant plus net que celui de la murexide. Il faut alors titrer, en milieu ammoniacal tamponné, avec une solution de complexon III contenant du complexe de magnésium¹⁾. Le virage du noir d'ériochrome T peut être encore amélioré par l'adjonction de jaune de méthyle en proportion déterminée. On a alors un «indicateur mixte» qui vire du rouge au vert et présente une coloration gris sale au point d'équivalence.

Pour le titrage, on opère de la façon suivante: on ajoute à la solution 20 cm³ de tampon (5 cm³ par 100 cm³ de solution à titrer) et 5 à 6 gouttes d'indicateur mixte. On titre, à température ordinaire, avec une solution de complexon III 0,05-m., contenant du complexe de magnésium, jusqu'au virage de l'indicateur (coloration gris sale). A l'approche du virage, il faut titrer lentement.

Réactifs.

a) *Complexon III 0,05-m. contenant du magnésium.* On pèse 20,9 g de complexon III (produit commercial) et 1,5 g MgSO₄·7H₂O «pour analyse»; on ajoute 20 cm³ NH₃ 2-n. et on dilue à 1000 cm³. (L'adjonction de NH₃ évite la précipitation d'acide éthylène-diamino-tétraacétique peu soluble.) On détermine le titre de cette solution à l'aide de CaCO₃ pur (préparé par calcination d'oxalate de calcium) ou d'une solution standard de MgSO₄ (préparation de cette solution, voir sous d).

b) *Solution tampon.* On ajoute à 350 cm³ NH₃ conc. (25%) 54 g NH₄Cl et on dilue à 1000 cm³.

c) *Indicateur mixte.* On dissout 500 mg de noir d'ériochrome T et 125 mg de jaune de méthyle finement pulvérisé dans 100 cm³ de diéthanolamine puriss., en chauffant légèrement. Cette solution, conservée dans un flacon bien fermé, est stable. (Remarque: les solutions aqueuses ou alcooliques de noir d'ériochrome T se détériorent très rapidement. Récemment, *Diskant*²⁾ a montré que les solutions de cet indicateur dans la diéthanolamine étaient parfaitement stables. Ce solvant convient très bien à la préparation de l'indicateur mixte.)

d) *Solution standard de MgSO₄.* Le sulfate de magnésium heptahydraté peut être obtenu à l'état très pur. En le conservant dans un dessiccateur sur un mélange de 5 parties de MgSO₄·7H₂O et 1 partie d'eau distillée, on obtient facilement l'état d'hydratation correspondant à la formule. On dissout 12,32 g de ce produit dans un peu d'eau distillée et on dilue à 1000 cm³. On peut contrôler le titre de la solution en dosant l'acide sulfurique libéré par échange d'ions. (En utilisant MgSO₄·7H₂O «pour analyse», *Merck*, et l'Amberlite JR-120 «analytical grade») comme échangeur d'ions H⁺, nous avons toujours obtenu une concordance d'env. 1⁰/₁₀₀.)

Calcul. 1 cm³ complexon III 0,05-m. correspond à 2,004 mg Ca.

C. Résultats.

Les résultats obtenus sur des solutions contenant des quantités variables de Ca et de PO₄ sont consignés dans le tableau I. La méthode fournit des valeurs très satisfaisantes, même en présence de beaucoup de phosphate.

¹⁾ *G. Schwarzenbach & W. Biedermann*, *Chimia* **2**, 56 (1948).

²⁾ *E. M. Diskant*, *Analyt. Chem.* **24**, 1857 (1952).

Tableau I.

N ^o	mg Ca ⁺⁺ donnés	mg PO ₄ ----	mg Ca ⁺⁺ trouvés	erreur	
				mg	% ₀₀
1	39,89	—	39,91	+0,02	+0,5
2	39,89	63,3	39,91	+0,02	+0,5
3	39,89	506,6	39,89	0	0
4	49,86	63,3	49,86	0	0
5	49,86	791,5	49,92	+0,06	+1,2
6	49,86	1583	49,86	0	0
7	49,86	2350	49,84	-0,02	-0,4
8	79,77	—	79,69	-0,08	-1,0
9	79,77	63,3	79,81	+0,04	+0,5
10	79,77	506,6	79,71	-0,06	-0,8
11	19,91	63,3	19,86	-0,05	-2,5
12	19,91	506,6	19,86	-0,05	-2,5

II. Dosage du calcium en présence de magnésium.

Lorsqu'on effectue le titrage par le complexon III en milieu ammoniacal tamponné et en utilisant le noir d'ériochrome comme indicateur, on dose le calcium et le magnésium simultanément¹⁾. En milieu fortement alcalin et en présence de murexide comme indicateur, seul le calcium réagit²⁾.

En vérifiant cette méthode à la murexide (titrage direct du calcium), nous avons constaté que les résultats ne sont corrects qu'en présence de très peu de magnésium. Avec l'augmentation de la teneur en magnésium, les valeurs deviennent de plus en plus faibles (tableau II). Ces moins-values sont certainement dues à un entraînement de calcium par l'hydroxyde de magnésium qui précipite lors de l'adjonction de NaOH à la solution à titrer.

On obtient par contre des valeurs correctes lorsqu'on effectue le dosage du calcium par un titrage «en retour».

A. Mode opératoire pour le «titrage en retour».

On dilue la prise à analyser (qui doit être neutre) à env. 300—400 cm³. On ajoute une quantité mesurée de complexon III (il faut utiliser un faible excès par rapport au calcium présent), puis 20 cm³ de NaOH 2-n. et 30 à 40 gouttes de solution de murexide (on doit obtenir une coloration bleu-violet assez intense). On titre immédiatement l'excès de complexon par une solution de nitrate (ou de chlorure) de calcium 0,05-m. Le point d'équivalence est atteint lorsque la solution vire du bleu-violet au rouge violacé. L'emploi d'une solution-témoin, fraîchement préparée, contenant NaOH et une même quantité d'indicateur que la solution à analyser, permet de reconnaître plus facilement le virage. Il faut travailler à la lumière du jour.

Remarque. Lors du titrage «en retour» par le nitrate de calcium, il y a précipitation de Mg(OH)₂ au fur et à mesure que l'excès de complexon diminue. En présence de magnésium en quantité notable (plus de 30 mg env.), le précipité devient abondant; l'observation du virage est alors difficile. On peut éviter cette cause d'erreur en introduisant la prise à analyser dans un ballon jaugé. On ajoute la solution de complexon III (en faible excès par rapport au calcium présent) et ensuite la soude caustique. Le magnésium non complexé précipite sous forme de Mg(OH)₂. Après avoir rempli le ballon au trait de jauge, on filtre sur papier-filtre plissé sec. Dans une prise aliquote du filtrat, on titre l'excès de complexon par Ca(NO₃)₂.

¹⁾ G. Schwarzenbach & W. Biedermann, *Chimia* **2**, 56 (1948).

²⁾ G. Schwarzenbach, W. Biedermann & F. Bangenter, *Helv.* **29**, 811 (1946).

Réactifs.

a) *Complexon III 0,05-m.* On pèse 18,6 g de «Complexon III»; on ajoute 10 cm³ de NH₃ 2-n. et on dilue à 1000 cm³. On détermine le titre de cette solution à l'aide de la solution standard de MgSO₄ (voir I B, p. 782) ou de CaCO₃ pur préparé par calcination d'oxalate de calcium.

b) *Nitrate de calcium 0,05-m.* On dissout 12 g Ca(NO₃)₂·4H₂O dans 1 litre d'eau distillée. Pour déterminer la teneur exacte de cette solution, on titre des prises aliquotes de la solution de complexon III (diluer la prise à env. 300 cm³, ajouter 20 cm³ NaOH 2-n. et 30 gouttes de solution de murexide) par la solution de nitrate de calcium.

c) *NaOH 2-n.* (solution non titrée).

d) *Indicateur.* On peut utiliser l'une ou l'autre des solutions suivantes.

α) Solution aqueuse saturée de murexide, fraîchement préparée. (Cette solution se détériore rapidement.)

β) Solution glycolique de murexide. On dissout 75 mg de murexide dans 50 cm³ d'éthylène-glycol absolu, en chauffant légèrement. Conservée dans un flacon bien fermé, cette solution présente une bonne stabilité.

Calcul. 1 cm³ de complexon III 0,05-m. correspond à 2,004 mg Ca.

B. Résultats.

Le tableau II montre les résultats obtenus, en présence de quantités variables de magnésium, par le titrage direct et par le titrage «en retour».

Tableau II.

N°	Procédé*)	mg Ca ⁺⁺ donnés	mg Mg ⁺⁺	mg Ca ⁺⁺ trouvés	erreur	
					mg	%
1	A	39,94	—	39,94	0	0
2	A	39,94	4,9	39,80	-0,14	-0,35
3	A	39,94	24,3	39,30	-0,64	-1,6
4	A	39,94	122	37,34	-2,60	-6,5
5	B	20,04	12,2	20,08	+0,04	+0,2
6	B	20,04	24,3	20,06	+0,02	+0,1
7	B	40,08	12,2	40,14	+0,06	+0,15
8	B	60,12	12,2	60,18	+0,06	+0,1
9	B	60,12	24,3	60,18	+0,06	+0,1
10	C	38,77	122	38,83	+0,06	+0,15
11	C	77,54	122	77,91	+0,37	+0,48
12	C	77,54	122	77,93	+0,39	+0,50
13	C	77,54	122	77,72	+0,18	+0,23
14	C	77,54	122	77,68	+0,14	+0,18
15	C	77,54	122	77,68	+0,14	+0,18

*) Procédé A: titrage direct.

Procédé B: titrage en retour, sans élimination du précipité de Mg(OH)₂.

Procédé C: titrage en retour, dans une prise aliquote du filtrat, après élimination de Mg(OH)₂ précipité.

III. Dosage du calcium dans la phosphorite.

*Samuelson*¹⁾ a, le premier, proposé l'utilisation d'échangeurs d'ions pour l'analyse des phosphates. D'après cet auteur, on fait passer la solution à travers une colonne d'un

¹⁾ *O. Samuelson*, Svensk Kem. Tid. **54**, 124 (1942); *O. Samuelson*, «Ion Exchangers in Analytical Chemistry» (Almqvist et Wicksell, Stockholm 1952), p. 146.

échangeur cationique chargé d'ions H^+ . Les cations métalliques sont retenus par l'échangeur, tandis que l'acide phosphorique passe dans l'effluent. Après élution, le calcium est dosé par la méthode à l'oxalate.

L'utilisation d'un échangeur d'anions et le titrage du calcium par le complexon III, permettent de simplifier le procédé.

Le fer contenu dans la phosphorite gêne le dosage complexométrique du calcium. On le précipite sous forme de phosphate insoluble lors de la neutralisation de la solution avant de la faire passer par l'échangeur d'anions.

A. Mode opératoire.

a) *Solubilisation de la phosphorite.* On traite 2 g de phosphorite (préalablement séchée à 105°) par 20 cm^3 HCl conc. ($d = 1,19$) dans une capsule de verre, recouverte d'un verre de montre. On laisse réagir à froid pendant env. 15 min., puis on chauffe. On maintient en faible ébullition pendant env. $\frac{1}{2}$ h. (s'il est nécessaire, on rince de temps en temps le verre de montre avec un peu d'eau). On évapore ensuite à sec au bain-marie et on chauffe finalement 1 h. à l'étuve à 110° pour insolubiliser la silice. Après refroidissement, on reprend par 2 cm^3 HCl conc. et env. 20 cm^3 d'eau. On transvase quantitativement dans un ballon jaugé de 250 cm^3 et, après avoir rempli au trait de jauge, on filtre sur papier-filtre sec. Les premières parties du filtrat sont jetées.

b) *Élimination du fer et des phosphates.* On prélève 20 ou 25 cm^3 de filtrat qu'on dilue à 100 cm^3 (bécher de 400 cm^3). On ajoute 1 goutte de jaune de méthyle (solution alcoolique à $1^{\circ}/_{00}$) et on neutralise par NH_3 2-n., en agitant vigoureusement, jusqu'au virage rose \rightarrow jaune-orangé de l'indicateur (éviter d'atteindre le jaune pur). Le fer et l'aluminium précipitent sous forme de phosphates insolubles. On chauffe à env. 40° pour coaguler le précipité. Après refroidissement, on fait passer la solution, sans la filtrer, par la colonne d'échangeur d'anions (voir I A, p. 782). Les phosphates insolubles sont retenus mécaniquement, tandis que les ions phosphate sont échangés contre des ions chlorure. Après avoir rincé la colonne avec 200 cm^3 d'eau, on titre, dans l'effluent et les eaux de lavage réunis, le calcium par le complexon III en présence de murexide comme indicateur. Les phosphorites ne contenant généralement que très peu de magnésium, le titrage direct peut être appliqué.

Remarque. Lors de la régénération de la résine d'échange par HCl 2-n., les phosphates de fer et d'aluminium sont dissous et éliminés de la colonne.

B. Résultats.

Nous avons analysé des prises, séchées à l'étuve à 105° , d'une phosphorite du Maroc et d'un échantillon de phosphorite de Floride avec bulletin d'analyse (Phosphate Rock, Florida Land Pebble, Standard Sample 120, National Bureau of Standards, Washington D.C., USA.).

Phosphate du Maroc. Trouvé par notre méthode 50,96; 50,94; 51,19; 51,18% CaO; moyenne 51,07% CaO.

Par la méthode à l'oxalate suivant les indications données par l'Association of Official Agricultural Chemists («Official and Tentative Methods», 7e édition, 1950, p. 21, AOAC, Washington D.C.), nous avons trouvé: 51,02; 50,98% CaO; moyenne 51,00% CaO.

La concordance est très satisfaisante.

Florida Land Pebble (NBS Standard Sample 120): trouvé 49,34; 49,34% CaO; moyenne 49,34% CaO.

Le bulletin d'analyse fourni par le National Bureau of Standards communique les résultats de 7 analystes, donnant une moyenne de 49,62% CaO (min. 49,32, max. 49,80% CaO).

SUMMARY.

(1) Using a simple anion exchange technique for the elimination of phosphate, the complexometric titration method of *Schwarzenbach* has been applied to the determination of calcium in phosphate rock.

Interfering iron can easily be removed by precipitation as ferric phosphate.

(2) The sharpness of the titration endpoint can be markedly improved by using a mixed indicator (eriochrome black T plus methyl yellow).

(3) The determination of calcium in the presence of magnesium by the direct titration method, using murexide as an indicator, gives erroneous results. Correct values are obtained by a back titration procedure.

(4) Fairly stable indicator solutions of murexide have been obtained with anhydrous ethylene glycol as a solvent.

(5) Reagent grade $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, kept in a desiccator over a mixture of 5 parts $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 1 part H_2O to insure correct hydration, has been found to be very suitable for the standardization of disodium diethyleneaminetetraacetate solutions.

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

97. Die Glykoside von *Strophanthus gracilis* K. Schum. et Pax. 2. Mitteilung¹⁾.

Odorosid H und Gracilosid²⁾ 3).

Glykoside und Aglykone, 109. Mitteilung⁴⁾

VON J. P. Rosselet und T. Reichstein.

(30. III. 53.)

Aus dem Holz (Zweige, Stämmchen und Wurzeln) von *Strophanthus gracilis* K. Schum. et Pax. gelang es kürzlich, kleine Mengen kristallisierter Aglykone, Glykoside und Glykosidacetate zu isolieren¹⁾. Insgesamt wurden 9 Stoffe erhalten. Zwei davon waren Aglykone, die als Strophanthidin und Strophanthidol erkannt wurden. Fünf Glykoside und ein Glykosidacetat liessen sich nicht sicher identifizieren und wurden vorläufig als Substanzen AA 53, AA 55, AA 56, AA 57, AA 59 und Acetat AA 64 bezeichnet. Ein weiteres als Acetat isoliertes Glykosid war mit Eemicymarin-diacetat identisch.

¹⁾ 1. Mitteilung, A. Aebi & T. Reichstein, Helv. **34**, 1277 (1951).

²⁾ Auszug aus der Diss. J. P. Rosselet, Basel 1952.

³⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe bei den Formeln.

⁴⁾ 108. Mitteilung: W. Rittel & T. Reichstein, Helv. **36**, 554 (1953).