

35. Sur le dosage complexométrique des terres rares

par G. Brunisholz et R. Cahen.

(22 XII 55)

L'acide éthylènediamine-tétraacétique (H_4 -edta) donne avec les cations des éléments des terres rares (R^{+++}) des complexes $[R\text{-edta}]^-$ très stables¹⁾, ce qui permet de les doser par titrage complexométrique. Divers procédés de titrage ont été communiqués par *Schwarzenbach*²⁾ ainsi que par *Flaschka*³⁾. Cependant, ces méthodes ne nous ont pas donné entièrement satisfaction.

Pour nos travaux en cours sur la séparation des terres rares⁴⁾, nous avons besoin d'une méthode de dosage rapide et précise de ces éléments. Nous avons pu établir un nouveau procédé de titrage complexométrique direct; on travaille en milieu faiblement acide (tampon acide acétique-acétate d'ammonium) en présence d'un indicateur mixte (alzarinesulfonate + bleu de méthylène). Le titrage doit être effectué à chaud.

Mode opératoire. La solution des chlorures des terres rares à analyser peut contenir jusqu'à 50 mg R^{+++} dans un volume de 200 à 300 cm³. Le pH de la solution doit être env. 4; le cas échéant, on neutralise avec NH_3 dilué (il faut éviter d'ajouter un excès d'ammoniaque). Après l'adjonction de 5 cm³ de mélange tampon et de 10 à 15 gouttes d'indicateur mixte, on chauffe presque à ébullition et on titre avec une solution 0,01-m. d'éthylènediamine-tétraacétate d'ammonium. A l'approche du terme du titrage, la coloration de la solution passe du rouge-violet intense à une teinte gris sale; au point d'équivalence, l'indicateur vire au vert.

Réactifs. 1° Solution 0,01-m. d'éthylènediamine-tétraacétate d'ammonium: on dissout 2,921 g H_4 -edta («Complexone II» *Siegfried*) dans 5–6 cm³ NH_3 2-n.; la solution est diluée à 1000 cm³. Pour le contrôle du titre, on utilisera de préférence une solution étalon de $CeCl_3$ (solution 0,02-m. préparée à partir de $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ puriss. *Merck* et étalonnée par dosage gravimétrique⁵⁾).

2° Solution tampon: 77 g d'acétate d'ammonium sont dissous dans 1000 cm³ d'acide acétique 1-n.

3° Indicateur mixte: on mélange 45 cm³ de solution aqueuse d'alzarinesulfonate d'ammonium (ou de sodium) à 0,5% avec 15 cm³ de bleu de méthylène à 0,1%. (La solution d'alzarinesulfonate d'ammonium peut être préparée par échange d'ions à partir d'une solution d'alzarinesulfonate de sodium.)

Calcul. 1 cm³ de solution «edta» 0,01-m. correspond à 10^{-5} atomes-g R.

¹⁾ G. Schwarzenbach, R. Gut & G. Anderegg, *Helv.* **37**, 937 (1954).

²⁾ G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, p. 61 (F. Enke, Stuttgart 1955).

³⁾ H. Flaschka, *Mikrochim. Acta* **1955**, 55.

⁴⁾ *Helv.* **38**, 455, 1186, 1654 (1955).

⁵⁾ *Fresenius-Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Bd. 3, p. 671 (Springer, Berlin 1942).

(Remarque: On n'utilise que des sels d'ammonium comme réactifs; on peut donc facilement récupérer les terres rares à l'état d'oxydes par évaporation à sec des solutions analysées et calcination des résidus.)

Résultats. Dans le tableau sont consignés les résultats de titrages effectués avec quelques terres cériques. Avec les éléments de ce groupe, le virage de l'indicateur est très net. Avec les terres yttriques, le virage est un peu moins net, mais le procédé est encore applicable; cependant, les terres yttriques dont nous disposons n'étaient pas suffisamment pures pour servir de contrôle. Les ions Mg^{++} et Ca^{++} ne gênent pas le dosage; par contre, la présence des ions Al^{+++} et Fe^{+++} le fausse.

Comme *Flaschka*³⁾ l'a déjà relevé, le titrage complexométrique permet de déterminer rapidement le poids atomique moyen d'un mélange de terres rares (pesée des oxydes et titrage complexométrique après leur dissolution dans HCl).

| | mg donnés | mg trouvés | erreur % |
|----|-----------|------------|----------|
| La | 27,76 | 27,78 | + 0,1 |
| | 27,76 | 27,78 | + 0,1 |
| Ce | 9,30 | 9,25 | - 0,5 |
| | 9,30 | 9,32 | + 0,2 |
| | 18,68 | 18,64 | - 0,2 |
| | 23,36 | 23,39 | + 0,1 |
| | 46,71 | 46,86 | + 0,3 |
| Sm | 30,45 | 30,55 | + 0,3 |
| | 30,45 | 30,61 | + 0,5 |

SUMMARY.

An accurate and rapid procedure for the titrimetric determination of the rare earth metal ions by means of ethylenediamine-tetraacetic acid is given. The titration is carried out in slightly acidic solution; a mixture of ammonium (or sodium) alizarinesulfonate + methylene blue is used as indicator.

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