

Chromatographie in der 1. Dimension werden Ameisensäure als stabile und Chloroform als mobile Phase verwendet, für die Chromatographie in der 2. Dimension dienen, entsprechend der Methode von *Stoll & Rüegger*⁸⁾, Phtalsäure-dimethylester als stabile und ein Formamid-Wasser-Gemisch von bestimmten pH-Werten und bestimmter Pufferkapazität als mobile Phase.

Pharmazeutisches Institut und Pharmakologisches Institut
der Universität Bern.

248. Sur le dosage complexométrique des terres rares.

Note complémentaire¹⁾

par **G. Brunisholz** et **R. Cahen**.

(31 X 56)

Les terres rares peuvent être dosées par titrage complexométrique en présence d'un mélange tampon acide acétique-acétate d'ammonium et d'un indicateur mixte alizarinesulfonate-bleu de méthylène²⁾. A ce propos, nous avons signalé¹⁾ que le virage est moins net avec les terres yttriques qu'avec les terres cériques. Par la suite, nous avons rencontré des difficultés lors du titrage de mélanges de terres yttriques enrichies en erbium et ytterbium. Le virage n'est obtenu que si on maintient la solution presque à ébullition. Lorsque la solution se refroidit, elle reprend sa couleur primitive. La stabilité des complexes avec l'alizarinesulfonate augmente apparemment très fortement dans la série des lanthanides. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé un autre indicateur utilisable en présence du tampon acide acétique-acétate d'ammonium.

Dans sa méthode de titrage complexométrique des terres rares, *Schwarzenbach*³⁾ utilise le noir ériochrome T comme indicateur et la triéthanolamine comme tampon. L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait qu'un excès même faible de ce réactif fait traîner le virage. L'adjonction de la triéthanolamine doit par conséquent être soigneusement contrôlée par la mesure du pH à la touche, ce qui rend le dosage fastidieux, surtout pour les travaux en série.

¹⁾ Voir *Helv.* **39**, 324 (1956).

²⁾ La solution aqueuse de cet indicateur n'est pas stable; il faut utiliser un mélange d'alizarinesulfonate à 0,5% dans l'alcool à 60% et de bleu de méthylène à 0,1% dans l'alcool à 95%.

³⁾ *G. Schwarzenbach*, Die komplexometrische Titration, p. 61, F. Enke, Stuttgart 1955.

Récemment, *Wehber*⁴⁾ a proposé l'*urotropine* comme tampon pour le titrage complexométrique du cuivre. Nos essais ont montré que cette substance convient également très bien pour le titrage des terres rares.

Mode opératoire. A la solution faiblement acide des chlorures ou nitrates des terres rares, qui doit être env. 0,01-m., on ajoute 2 à 3 g d'*urotropine* et quelques gouttes d'une solution alcoolique de noir ériochrome T (la solution dans la triéthanolamine⁵⁾ ne convient pas). Ensuite on titre avec une solution d'éthylènediamine-tétraacétate d'ammonium 0,01-m.¹⁾ jusqu'au virage rouge → bleu. (Si, en cours de titrage, la coloration passe au rouge pâle, le pH de la solution s'est trop abaissé et on doit ajouter encore un peu d'*urotropine*.) Les résultats sont très satisfaisants ($\pm 0,3\%$).

En présence de cérium, il est nécessaire d'ajouter à la solution env. 10 mg d'acide ascorbique ou de chlorhydrate d'hydroxylamine pour empêcher l'oxydation du cérium(III) en cérium(IV) qui rendrait le titrage impossible. Une trop grande quantité de réducteur est cependant nuisible: le virage se fait alors du rouge au violet et sa netteté diminue considérablement.

La plupart des ions métalliques polyvalents gênent le titrage. Il faut cependant remarquer que de faibles quantités de Fe^{3+} (jusqu'à env. 0,3 mg) ne bloquent pas l'indicateur; le virage se fait par contre du rouge au violet et non au bleu. Mais la même quantité de fer rend le titrage impossible si on ajoute un réducteur. Par conséquent, on ne peut pas titrer une solution de cérium contenant des traces de fer.

SUMMARY.

Hexamethylenetetramine is a very convenient buffer for the complexometric titration of the rare earth metal ions.

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

⁴⁾ *P. Wehber*, Z. anal. Chem. **149**, 419 (1956).

⁵⁾ Solution stable, voir *E. M. Diskant*, Anal. Chemistry **24**, 1857 (1952).