

SUR UNE DÉTERMINATION GRAVIMÉTRIQUE DU POTASSIUM SUIVANT LA MÉTHODE AU COBALT,

par M.

A. VÜRTHEIM.

La réaction qualitative de l'ion potassium de DE KONINCK ¹⁾, au moyen de chlorure de cobalt, de nitrite de sodium et d'acide acétique, a été développée par GILBERT ²⁾ de façon à devenir une méthode de détermination quantitative du potassium. Mais le sel complexe formé n'avait pas une composition constante, de sorte qu'un dosage du potassium par pesée directe était impossible. GILBERT reconnut toutefois qu'en présence d'un fort excès de réactif au cobalt le potassium se précipite quantitativement, de sorte que de petites quantités de potassium pouvaient être concentrées de cette façon pour être dosées ensuite de la manière ordinaire, sous forme de chlorure double de potassium et de platine ou de perchlorate de potassium. VAN LEENT ³⁾ appliqua entre autres ce procédé à l'eau de mer et obtint des résultats satisfaisants. Mais cette méthode de détermination du potassium est très compliquée. ADIE et WOOD ⁴⁾ ont notablement simplifié la méthode en décomposant le sel de cobalt formé à la soude et en titrant le nitrite au moyen de permanganate de potassium, ce que DRUSHEL ⁵⁾ modifia en ce sens, qu'il titrait le sel de cobalt directement au moyen de permanganate, sans décomposition par la soude.

MITSCHERLICH, CELICHOWSKI et FISCHER ⁶⁾ ⁷⁾ ont étudié cette méthode et ZALESKI ⁸⁾ a donné ses considérations sur ce travail. Dans le Chemisch Weekblad VAN DER HORN VAN DEN BOS ⁹⁾ revint également

¹⁾ L. L. DE KONINCK, Zeitschr. f. anal. Chem. **20**, 390 (1881).

²⁾ K. GILBERT, ibid. **38**, 184 (1899).

³⁾ F. H. VAN LEENT, ibid. **40**, 569 (1901).

⁴⁾ R. H. ADIE et T. B. WOOD, Journ. Chem. Soc. **77**, 1076.

⁵⁾ W. A. DRUSHEL, Amer. Journ. Sc. **24**, 433.

⁶⁾ E. A. MITSCHERLICH, K. CELICHOWSKI, H. FISCHER, Landw. Vers. St. **76**, 139 (1912).

⁷⁾ E. A. MITSCHERLICH, H. FISCHER, ibid. **78**, 75 (1912).

⁸⁾ L. ZALESKI, ibid. **83**, 221 (1914).

⁹⁾ J. L. M. V. D. HORN V. D. BOS, Chem. Weekbl. **10**, 182 (1913).

in extenso sur le titrage au permanganate, et CHRISTENSEN et FEILBERG ¹⁾ ont publié récemment un long mémoire sur la méthode au cobalt suivant MITSCHERLICH dans *Die Landw. Vers. Stationen*. Les derniers auteurs recommandent un fort excès de chlorure de sodium, une conclusion à laquelle nous sommes également arrivé dans nos recherches, ainsi qu'on le verra dans la suite.

Mais cette méthode titrimétrique au cobalt est trop compliquée pour être utile dans une recherche du potassium un peu importante. DE RUYTER DE WILDT et DEKKER ²⁾ ont élaboré une méthode analytique par pesée qui donne d'assez bons résultats pour des sels de potassium à pourcentage relativement faible (kaïnite, sylvinite), mais qui, pour les sels riches en potassium (sel de potassium pour engrais, sulfate de potassium, potasse patentée), présente par rapport à la méthode du perchlorure des différences de $\frac{1}{2}$ à 1% de potassium dans les résultats.

A propos de cette méthode gravimétrique on a fait à la station agricole de l'Etat à Maastricht des recherches étendues, pour voir jusqu'à quel point cette méthode au cobalt serait encore applicable à des sels de potassium plus concentrés et dans quelles conditions il serait possible d'obtenir un nitrite de potassium, sodium et cobalt à molécule de composition constante. L'expérience acquise dans ces recherches a appris qu'un fort excès de réactif au cobalt est nécessaire, que l'addition d'une grande quantité de sel de sodium (chlorure de sodium) élève le résultat, que la température à laquelle on évapore et la façon (lente ou rapide) dont le réactif au cobalt est ajouté à la solution de potassium ont une grande influence sur le poids (la composition) et la nature du dépôt (aisément filtrable, état cristallin plus ou moins fin).

Après avoir essayé pour la composition du réactif au cobalt divers sels de ce métal, tels que l'acétate, le nitrate, et le chlorure, nous avons finalement constitué un réactif composé de trois solutions différentes, qui furent mélangées 24 heures environ avant l'usage ; puis le réactif fut filtré et versé chaud dans la solution chaude du sel de potassium.

La composition du réactif est :

A. 56,5 gr. d'acétate de cobalt sont dissous dans 120 cm³. environ d'eau chaude ; après refroidissement on y ajoute 37,5 cm³. d'acide acétique glacial et on étend d'eau jusqu'à 200 cm³.

B. 220 gr. de nitrite de sodium sont dissous dans 500 cm³. d'eau.

C. 27 gr. de chlorure de sodium sont dissous dans 100 cm³. d'eau.

Pour chaque épreuve, contenant 60 à 100 mgr. de potassium, on mélange 20 cm³. de A, 26 de B et 7 de C ; on filtre après avoir laissé reposer pendant 24 heures.

¹⁾ H. R. CHRISTENSEN et NIELS FEILBERG, *Landw. Vers. Stat.* **97**, 27 (1920).

²⁾ J. G. DE RUYTER DE WILDT et P. DEKKER, *Compt. rend. d. XI^{me} congr. intern. d. pharm.* **II**, 685—690 (1913).

Le titrage s'effectue comme suit :

D'une solution de sel de potassium qui contient 5 à 10 gr. de substance par 500 cm³. (suivant la teneur en potassium) on chauffe au bain-marie pendant deux minutes 25 cm³. dans un grand verre, en même temps qu'un autre verre contenant la quantité nécessaire du réactif décrit ci-dessus ; puis on verse directement le réactif chaud dans la solution chaude de sel de potassium, on agite énergiquement pendant une demi-minute, après laquelle le précipité peut se former, et on évapore à siccité. Après refroidissement on ajoute 50 cm³. d'eau et, après avoir laissé reposer pendant une heure, on passe à travers un filtre préalablement chauffé à 110° C. et pesé (creuset de GOOCH avec filtre en papier), on lave à l'eau froide et à l'alcool à 96% et on sèche à 110° C.

$$0,1973 \times \text{poids du précipité} = \text{quantité de potassium.}$$

Il n'est pas impossible que le précipité ainsi formé dans un mélange homogène ait une composition constante ; cependant la température à laquelle on évapore le liquide semble avoir encore une influence sur cette composition. Nous avons pu prouver expérimentalement que par évaporation à siccité des mêmes solutions, avec le même réactif, dans deux bains à des températures un peu différentes, les quantités de précipité formées différaient de plusieurs milligrammes, alors qu'après évaporation de ces solutions dans le même bain la différence était d'un milligramme tout au plus.

Pour éviter l'influence que la température d'évaporation a sur la composition du précipité, nous avons modifié la méthode en supprimant tout à fait l'évaporation. La manière d'opérer, suivie dans ces conditions, était assez bien semblable à celle par laquelle VON LORENZ précipite l'acide phosphorique. Voici en quoi elle consiste.

On mélange dans un verre 25 cm³. de la solution de sel de potassium, 26 cm³. de solution de nitrite de sodium (B) et 7 cm³. de chlorure de sodium (C), et on chauffe sur une flamme jusqu'à l'ébullition ; en agitant le verre avec précaution on refroidit un peu et on ajoute d'un coup les 20 cm³. de la solution de sel de cobalt (A). Après avoir agité énergiquement pendant une demi-minute on laisse reposer pendant 18 heures au moins à la température ordinaire ; puis on filtre comme ci-dessus par un filtre de GOOCH, on lave et on sèche.

Nous avons effectué de cette façon une série de déterminations sur une solution de chlorure de potassium de concentration connue ; les poids de précipité (529 mgr. en moyenne) différaient d'un milligramme au plus. Des valeurs ainsi trouvées je déduisis le facteur 0,1944. Une douzaine de sels de potassium, arbitrairement choisis, d'une teneur de 20%, donnèrent des résultats qui ne différaient tout au plus que 0,2% réellement en potassium de ceux fournis par la méthode à l'acide perchlorique.

Encouragé par ce succès, nous avons décidé de faire la précipitation tout entière à température ordinaire ; nous avons établi par l'ex-

périence que 18 heures suffisaient pour déposer quantitativement le potassium (nous constatâmes notamment que ni par un repos plus long, ni par évaporation le filtrat ne laissait plus déposer de sel de potassium et de cobalt).

Il est vrai que les précipités obtenus de cette façon étaient plus faciles à laver (ils ne donnaient jamais un filtrat trouble et n'adhéraient pas, ou presque pas, aux parois de verre), mais dans la plupart des cas l'accord entre les épreuves en double était mauvais. Il était cependant remarquable que les résultats obtenus par précipitation à froid étaient tous, sans exception, plus élevés que ceux fournis par la précipitation à chaud; la composition des premiers précipités devait donc être différente des autres.

Nous avons alors essayé d'obtenir des renseignements au sujet de la composition du sel double de potassium et de cobalt et des facteurs qui peuvent influencer cette composition.

D'une solution de sulfate de potassium, qui contenait *par* 25 cm³. 56,32 mgr. de potassium (établi par la méthode de réduction au platine), huit fois 25 cm³. furent traités au réactif au cobalt par la méthode à chaud décrite ci-dessus. La colonne 2 du tableau I fait connaître le nombre de milligrammes de précipité qui furent trouvés. Ces précipités, qui contenaient tous 56,32 mgr. de potassium, furent décomposés à la soude et l'hydroxyde de cobalt formé fut, après lavage et chauffage au rouge, pesé sous forme d'oxyde. La colonne 3 du tableau I donne les quantités de cobalt ainsi trouvées après calcul. Les colonnes 5 et 6 contiennent en milligrammes les quantités de cobalt et de potassium dans 100 mgr. du dépôt.

Tableau I.

N ^o .	Précipité	Cobalt	Potassium	Cobalt	Potassium
1	357,5 mgr.	45,5 mgr.	56,32 mgr.	12,7 mgr.	15,8 mgr.
2	356,0	42,9	"	12,1	15,8
3	358,4	43,1	"	12,0	15,7
4	357,6	45,6	"	12,8	15,8
5	358,6	47,8	"	13,3	15,7
6	357,2	47,9	"	13,4	15,8
7	359,0	46,1	"	12,8	15,7
8	358,2	44,1	"	12,3	15,7

100 mgr. de précipité contenaient en moyenne :

12,68 mgr. de cobalt et 15,76 mgr. de potassium.

Nous avons traité de la même façon une série de sels de potassium (kainite et sel de potassium à 20%), dans lesquels la teneur en potassium avait été préalablement déterminée par la méthode au perchlorate. 100 mgr. de précipité contenaient en moyenne :

13,28 mgr. de cobalt et 15,63 mgr. de potassium.

Comme nous possédions encore un peu de précipité de déterminations antérieures, nous en avons déterminé également la teneur en cobalt et en potassium, après avoir séché d'abord le sel à 110° C., jusqu'à poids constant. 100 mgr. de ce précipité contenaient :

13,30 mgr. de cobalt et 14,70 mgr. de potassium.

Comme nous ne savions plus de quelle manière et au moyen de quel réactif ce précipité avait été obtenu, on ne peut pas attacher trop d'importance à l'écart dans la teneur en potassium ; les teneurs en cobalt et en potassium indiquent, d'une façon générale, que les différences de composition du sel complexe ne doivent pas être cherchées dans ces deux constituants. Voilà pourquoi nous avons encore déterminé (par voie titrimétrique au moyen de permanganate de potassium) la teneur en nitrite. Les précipités que nous avons examinés au point de vue du cobalt et du nitrite (ils contenaient tous 56,32 mgr. de potassium, parce que nous partions toujours de 25 cm³. de solution étalon de sulfate de potassium), avaient été obtenus au moyen de divers réactifs au cobalt, en ajoutant toujours un fort excès de sodium, sous forme de chlorure.

Tableau II.

Réactif	Précipité à chaud.			Précipité à temp. ord.		
	% Co	% K	% NO ₂	% Co	% K	% NO ₂
Acétate	12,42	15,75	61,12	12,70	14,66	59,75
Chlorure	12,37	14,60	61,67	12,10	13,44	60,48

On trouve dans le tableau II les quantités relatives de cobalt, potassium et nitrite ; le réactif à acétate était notre réactif ordinaire, décrit ci-dessus ; le réactif au chlorure était une solution de chlorure de cobalt, additionnée d'une quantité d'acide acétique équivalente au chlore dans le chlorure de cobalt. La précipitation avait été effectuée à chaud ou bien à la température ordinaire.

Bien que les quantités de nitrite trouvées par précipitation à froid fussent un peu plus petites que par précipitation à chaud, tout comme pour le potassium, les différences ne sont cependant pas telles qu'elles expliquent entièrement les grands écarts dans les quantités de précipité. Mais, si nous déduisons de ces chiffres la teneur en sodium, en calculant la quantité de nitrite combinée au cobalt et au potassium et la quantité de sodium ¹⁾ liée au reste du nitrite, et que

¹⁾ Par manière de contrôle nous avons dans un seul cas, dans lequel la valeur calculée du sodium était 8,12%, déterminé indirectement le sodium, en pesant le potassium et le sodium comme sulfates après avoir enlevé le cobalt. Nous trouvâmes 7,88% sodium.

nous considérons ensuite les pourcents qui manquent encore comme étant de l'eau entrant dans la constitution de la molécule, la différence s'explique entièrement, ainsi que le prouve le tableau III.

Tableau III.

Réactif	Précipité à chaud.					Précipité à temp. ord.				
	% Co	% K	% NO ₂	% Na	% H ₂ O	% Co	% K	% NO ₂	% Na	% H ₂ O
Acétate	12,42	15,75	61,12	6,77	3,94	12,70	14,66	59,75	6,39	6,50
Chlorure	12,37	14,60	61,67	7,77	3,59	12,10	13,44	60,48	8,18	5,80

La grande différence de poids du précipité à froid tient en grande partie à la teneur en eau. Les différences existant entre les résultats obtenus par la méthode froide proviennent également de la teneur en eau ; l'expérience montra que les quantités d'eau des divers précipités, obtenus en traitant chaque fois 25 cm³. de la solution étalon de sulfate de potassium par le même réactif au cobalt à température ordinaire, différaient parfois de plus de 3%.

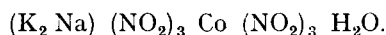
Cette eau doit être considérée comme combinée chimiquement et non comme incluse à l'état liquide, car tous les précipités ont pu être aisément séchés jusqu'à poids constant à 110° C., mais à 120°, 130° et 150° C. il se produisait de nouveau une diminution de poids notable, accompagnée d'un changement de couleur (donc d'une décomposition) du précipité. A 150° C. celui-ci était vert foncé.

Au sujet de la constitution de la molécule nous croyons pouvoir conclure des valeurs fort différentes trouvées pour les teneurs, que cette constitution n'est pas constante. Nous avons essayé de la déterminer dans un seul cas, en décomposant avec très grand soin une certaine quantité de précipité obtenue par le procédé à chaud avec excès de chlorure de sodium, de sorte que la teneur en sodium dans la molécule avait probablement été élevée au maximum, et en dosant les divers constituants. Nous avons trouvé : 12,84% Co, 14,38% K, 8,11% Na, 63,20% NO₂ et 1,47% H₂O.

Si nous rapportons ces valeurs à 276 NO₂ (= 6 NO₂), nous trouvons :

$$56,1 \text{ Co, } 62,8 \text{ K, } 35,4 \text{ Na, } 6,4 \text{ H}_2\text{O} \text{ et } 276 \text{ NO}_2 = \\ 1 \text{ Co (= 59), } 1\frac{1}{2} \text{ K (= 58,55), } 1\frac{1}{2} \text{ Na (= 34,5), } 6 \text{ NO}_2 \text{ et } x \text{ H}_2\text{O} \\ \text{donc } \text{Co (NO}_2)_3 \text{ (1}\frac{1}{2} \text{ K + 1}\frac{1}{2} \text{ Na) (NO}_2)_3 \text{ x H}_2\text{O}$$

ce qui est la formule donnée également par GILBERT¹⁾. ADIE et WOOD²⁾, par contre, donnent comme formule de constitution



On reconnaît en tous cas la nécessité de déterminer empiriquement

¹⁾ K. GILBERT. Zeitschr. f. anal. Chem. **38**, 184 (1899).

²⁾ R. H. ADIE et T. B. WOOD, Journ. Chem. Soc. **77**, 1076.

le facteur correspondant à la méthode gravimétrique au cobalt et on voit que ce facteur dépend du procédé opératoire et du réactif employé.

Pour finir, nous croyons devoir faire remarquer encore une fois que dans l'application d'une méthode gravimétrique au cobalt le procédé à chaud, sans évaporation mais avec addition de chlorure de sodium, mérite la préférence.

L'inconvénient d'un facteur variable d'un procédé à un autre et la nécessité de traiter les restes de cobalt, une opération très compliquée qui se représente souvent, comme conséquence de l'emploi de grands excès de réactif dans chaque détermination, rendent cette méthode peu propre à des recherches impliquant de nombreux dosages de potassium.

M a a s t r i c h t, *Station agricole de l'Etat*, juillet 1921.

(Reçu le 2 juillet 1921).