

Société d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture, 98 bis, Boulevard  
Héloïse — Argenteuil (Seine-et-Oise)

## Dosage volumétrique du potassium après précipitation à l'état de tétraphénylborure

Par

**N. Mével et B. Laceruche**

(Reçu le 29 juillet 1957)

### Introduction

Les travaux de *G. Wittig* et *P. Raff*<sup>1</sup> ont permis à ces auteurs de proposer un dosage nouveau du potassium, basé sur la très faible solubilité dans l'eau du tétraphénylborure  $K[(C_6H_5)_4B]$ . Son produit de solubilité est en effet de  $3 \cdot 10^{-8}$  dans l'eau à 20°. Le précipité se forme si l'on ajoute à la solution contenant l'ion  $K^+$  une quantité suffisante de tétraphénylborure de sodium, ce dernier étant au contraire très soluble. La précipitation est quantitative et le précipité peut être séché sans décomposition. *P. Raff* et *W. Brotz*<sup>2</sup> ont amélioré le mode opératoire initial, le rendant valable, en particulier, en présence d'ions alcalinoterreux. Enfin *W. Rüdorff* et *H. Zannier*<sup>3</sup>, puis *H. Flaschka*<sup>4</sup> continuèrent à préciser les conditions optima de précipitation.

Des recherches ont été effectuées pour mettre au point un dosage volumétrique, en utilisant le fait que l'ion tétraphénylbore donne un sel de potassium insoluble dans l'eau mais soluble dans l'acétone, et un sel d'argent insoluble dans ces deux milieux. On peut donc titrer l'excès d'ion tétraphénylbore restant en solution après précipitation, ou encore doser la quantité qui est liée au potassium dans le précipité. *W. Rüdorff* et *H. Zannier*<sup>5</sup> dosent l'excès de précipitant par la méthode de *Volhard*. Malheureusement, ce procédé, comme tous ceux qui s'adressent au filtrat, c'est-à-dire à l'excès de tétraphénylborure, exige que l'échantillon soit exempt de tout anion précipitant avec  $Ag^+$ . Cette exigence, qui exclut notamment  $Cl^-$ , réduit singulièrement les possibilités d'application de la méthode. Par la suite, *W. Rüdorff* et *H. Zannier*<sup>6</sup> ont proposé un mode opératoire qui leur permet de titrer l'ion tétraphénylbore du précipité.

Mais leur procédé, qui s'apparente à un *Volhard*, est d'application très délicate (difficulté d'observation du virage en milieu non acide). *H. Flaschka* et *H. Abdine*<sup>7</sup>, continuant à chercher un dosage volumétrique simple, proposent un dosage indirect de l'ion tétraphénylbore du précipité. *R. Montequi*<sup>8</sup> a amélioré ce mode opératoire.

### Résultats de nos observations

*1<sup>o</sup> Opportunité du dosage volumétrique.* De nombreux expérimentateurs ont remarqué que le dosage gravimétrique conduisait assez souvent à des résultats aberrants, toujours par excès. Nous n'avons pas, au cours de notre étude, obtenu de résultats franchement mauvais, mais très souvent la méthode gravimétrique donnait des valeurs excédentaires de 1 à 2%. Nous pensons, avec *K. Sporek* et *A. F. Williams*<sup>9</sup> que le précipité est alors souillé de produits de décomposition du réactif précipitant, lesquels sont partiellement insolubles. Ces auteurs proposent d'opérer, pour éviter un tel ennui, à une température aussi voisine que possible de 0°, ce qui assure au réactif le maximum de stabilité. Toutefois, la précipitation à 70° est nécessaire pour que les ions alcalino-terreux ne causent aucune gêne, si bien que le choix de 0° oblige l'analyste à les complexer, ce qui impose une sujétion supplémentaire.

Au contraire du dosage gravimétrique, le dosage volumétrique, tel que nous le préconisons, est insensible aux coprecipitations qui ont pu intervenir, les produits de décomposition du réactif étant retenus sur filtre quand nous redissolvons le tétraphénylbore de potassium, ou ne donnant pas de précipité avec l'ion  $\text{Ag}^+$  s'ils sont solubles dans l'acétone.

*2<sup>o</sup> Principe du dosage volumétrique.* Nous avons pu, après dissolution du précipité (sur filtre) par l'acétone, doser directement et sans précautions spéciales l'ion tétraphénylbore selon la méthode de *Volhard*.

Pour cela, on précipite, dans le milieu acétonique concentré, l'ion tétraphénylbore par un excès de solution titrée de nitrate d'argent. On dilue ensuite, ajoute la quantité suffisante d'acide nitrique et dose l'excès d'argent de la façon la plus classique, avec une liqueur titrée de thiocyanate en présence d'un peu d'alun ferrique. Le titrage doit être conduit rapidement. A cette seule condition, le virage est d'une netteté parfaite et 20 mg de potassium sont dosés à  $\pm 0,5\%$ .

*3<sup>o</sup> Choix des conditions de précipitation — Ions gênants.* Nous avons utilisé le mode opératoire tel qu'il ressort des travaux précédemment cités et qui préconise:  $\text{pH}$  5 à 6 — température de précipitation: 70° — addition d'un peu de chlorure d'aluminium — refroidissement spontané.

Nous avons vérifié que dans ces conditions les ions suivants ne gênent pas: n'importe quel anion,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Li}^+$  à n'importe quelle concentration,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  aux concen-

trations moyennes. Par exemple, pour 20 à 30 mg de potassium, on peut tolérer sans crainte jusqu'à 200 mg de calcium ou de magnésium ou encore 100 mg de fer ou d'aluminium.

Par contre, les ions suivants donnent aussi des précipités:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ . Nous n'avons retenu que le cas de  $\text{NH}_4^+$ , les autres éléments étant, ou bien généralement absents, ou bien faciles à éliminer. Nous avons vérifié que l'addition de formaldéhyde rendait possible le dosage ultérieur du potassium seul, *mais un très gros excès de formaldéhyde est indispensable*. En conséquence, des quantités quelconques d'ion ammonium ne peuvent être acceptées dans l'échantillon.

Les résultats sont encore valables, ainsi que nous l'avons contrôlé, avec 20 mg d'ions  $\text{NH}_4^+$ , à condition d'ajouter à l'échantillon 150 ml d'une solution de formaldéhyde à 30%, puis de ramener le  $\text{pH}$  à 8, par addition de liqueur 0,1 *M* d'hydroxyde de sodium (ne pas négliger de doser au préalable le potassium toujours présent dans une solution d'hydroxyde de sodium).

Pour des teneurs supérieures en ions  $\text{NH}_4^+$ , il faudrait mettre trop de formaldéhyde et la précipitation du tétraphénylborure de potassium serait freinée. Il est donc nécessaire de chasser au préalable *la majeure partie* des ions ammonium, par simple ébullition après avoir éventuellement ajouté une quantité suffisante d'hydroxyde de sodium pour rendre le  $\text{pH}$  alcalin.

*4° Appréciation de la quantité nécessaire de réactif précipitant.* Tous les auteurs concluent qu'il faut utiliser une quantité de réactif précipitant supérieure à celle qui serait stoechiométriquement nécessaire. Or, l'appréciation visuelle directe est absolument impossible.

Nous avons utilisé l'insolubilité du tétraphénylborure d'ammonium pour apprécier de façon indirecte l'addition suffisante de réactif. Celui-ci est versé par fractions. Après chaque addition, on agite, prélève une goutte de solution au bout d'un agitateur en verre et la porte au contact d'une goutte de solution de chlorure d'ammonium préalablement déposée sur une plaque à touches noire. On cesse d'ajouter du réactif lorsqu'on voit apparaître, au contact des deux gouttes, une tache blanche. Cette tache est due à la précipitation de  $\text{NH}_4[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]$ , qui ne devient possible que lorsqu'il y a des ions tétraphénylbore en excès.

*5° Récupération du réactif.* Le produit est coûteux et sa récupération mériterait d'être envisagée. Nous proposons un procédé simple qui doit permettre une récupération facile dans chaque laboratoire. Le principe en est le suivant:

- dans les solutions résiduelles, le tétraphénylborure soluble est précipité sous forme de sel d'ammonium.
- le tétraphénylborure d'argent est transformé en sel d'ammonium par traitement avec ammoniaque et chlorure d'ammonium.

le tétraphénylborure d'ammonium (forme finale unique après récupération) est transformé en sel de Na par traitement à l'hydroxyde de sodium. Il est réutilisable immédiatement pour de nouvelles précipitations.

### Description de la méthode proposée

*Principe.* A la solution à analyser, neutre ou à peine acide, et amenée à la température de 70°, ajouter une quantité suffisante de solution de tétraphénylborure de sodium. Après filtration, dissoudre sur filtre le précipité de tétraphénylborure de potassium par de l'acétone. Ajouter un excès de solution titrée de nitrate d'argent, puis de l'eau et de l'acide nitrique jusqu'à franche acidité ainsi que de l'alun ferrique (indicateur) et titrer au thiocyanate selon la méthode classique de *Volhard*.

#### Réactifs:

1° Solution  $\text{AlCl}_3$  0,1 M.

2° Solution  $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]$  à 3% environ dans l'eau distillée, additionnée de 4 gouttes de la solution<sup>1</sup> de  $\text{AlCl}_3$  pour 100 ml et filtrée.

3° Solution  $\text{NaOH}$  0,1 M. On aura eu soin de déterminer la teneur en potassium de cette liqueur sodique. Cette teneur n'est jamais nulle et il peut être indispensable d'en tenir compte si des quantités importantes doivent être utilisées.

4° Solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à 5%.

5° Solution  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à 10%.

6° Solution  $\text{AgNO}_3$  0,1 N ou 0,05 N.

7° Solution  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0,1 N ou 0,05 N.

8° Acétone (qualité ordinaire).

9° Solution de  $\text{HNO}_3$   $d = 1,38$ , diluée d'un égal volume d'eau. 10° Solution d'alun de fer et d'ammonium, à 10%.

11° Papier indicateur de  $\text{pH}$ .

Enfin, en cas de présence de sels ammoniacaux ou d'ammoniaque,

12° Solution de formaldéhyde à 30%.

*Appareillage.* Verrerie normale de laboratoire, plus une plaque à touches noire. On pourra simplement peindre avec une peinture noire mate une plaque à touches en porcelaine.

*Mode opératoire.* L'échantillon, d'un volume de 50 à 150 ml, contenant au moins 1 mg et au plus 50 mg de potassium, est amené au  $\text{pH}$  5 à 6 par addition de solution sodique<sup>3</sup> ou acétique<sup>4</sup>. Il suffit d'effectuer le contrôle final au papier indicateur. Par chauffage, on amène l'échantillon neutralisé à la température de 70° environ. Après addition de 3 gouttes de la solution de chlorure d'aluminium<sup>1</sup>, on y ajoute une quantité suffisante de solution précipitante<sup>2</sup>. Cette quantité suffisante s'apprécie ainsi:

Le réactif précipitant est versé par fractions de 10 ml. Après chaque addition, on agite, prélève une goutte de solution au bout d'un agitateur en verre et la porte au contact d'une goutte de solution de chlorure d'ammonium<sup>5</sup> préalablement déposée dans une alvéole de la plaque à touches noire. On considérera que l'on a versé suffisamment de précipitant quand on observera, au contact des deux gouttes, la formation d'un nuage blanc de  $\text{NH}_4[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]$ .

On laisse alors refroidir spontanément l'ensemble. Ce refroidissement dans l'atmosphère du laboratoire depuis 70° jusqu'à l'ambiante, peut être accéléré, vers la fin, sous un courant d'eau. On filtre sur creuset de verre à plaque filtrante en verre fritté (porosité n° 4) à l'aide d'une trompe à vide, puis lave à l'eau froide. Il suffit de procéder à 3 lavages rapides, sur le filtre, avec 20 ml chaque fois et en utilisant la dépression de la trompe. *Il est inutile de laver*, comme il est parfois recommandé, avec une solution saturée de tétraphénylborure de potassium.

Le précipité essoré est ensuite dissous par 30 ml d'acétone<sup>8</sup> dans le creuset filtrant lui-même. La solution acétonique est recueillie dans une nouvelle fiole à vide ainsi que les 15 à 20 ml d'acétone nécessaires pour le lavage. C'est dans cette fiole à vide que l'on effectue le titrage.

On y verse 20 ml de solution  $\text{AgNO}_3$  0,1 N<sup>6</sup>. Après agitation, on étend à 100 ml environ avec de l'eau distillée. On ajoute alors de l'acide nitrique<sup>9</sup> goutte à goutte jusqu'à franche acidité ( $\text{pH}$  1 au papier indicateur) et quelques gouttes de solution d'alun ferrique<sup>10</sup>. On titre l'excès de nitrate d'argent par  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0,1 N<sup>7</sup> jusqu'à apparition de la coloration rouge du thiocyanate ferrique.

*Il est indispensable de titrer assez rapidement.* A cette condition, le virage est extrêmement net et se termine à une goutte près.

*Expression des résultats:* Soit  $n$  ml de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0,1 N utilisés.  
(20 —  $n$ ) 3,91 = nombre de mg de potassium dans l'échantillon.

*Précision:*  $\pm 0,5\%$ .

*Cas où l'échantillon contient des ions  $\text{NH}_4^+$ .* On peut admettre un maximum de 20 mg de  $\text{NH}_4^+$ . On ajoutera à l'échantillon autant de fois 7,5 ml de solution de formaldéhyde<sup>12</sup> qu'il y a de mg de  $\text{NH}_4^+$  (avec un maximum de 150 ml) puis on neutralisera l'acidité libre formée par addition d'une quantité suffisante de liqueur sodique<sup>3</sup> en présence de bleu de bromothymol jusqu'au  $\text{pH}$  8. Puis on continuera selon le mode opératoire indiqué.

Le fait d'avoir une liqueur de départ au  $\text{pH}$  8 au lieu du  $\text{pH}$  5 ou 6 entraîne simplement la formation d'un précipité un peu moins facile à filtrer. Cependant, il est indispensable, après addition de formaldéhyde, d'effectuer la précipitation en milieu légèrement alcalin. C'est ce qu'avait déjà constaté *H. W. Berkhout*<sup>10</sup>.

Dans le cas où se trouvent présents à la fois des ions ammonium et alcalino-terreux, il est préférable, compte tenu de cette obligation de respecter un  $p_H$  alcalin, d'ajouter à l'échantillon, avant le formaldéhyde, une quantité suffisante d'acide éthylène-diamine-tétraacétique.

### Récupération du réactif

Après un dosage, nous le trouvons sous deux formes:

1° *dans le filtrat*, sous forme de sel de sodium en excès. Nous y ajoutons un excès de chlorure d'ammonium en solution, pour précipiter le tétraphénylborure d'ammonium que nous séparons par filtration;

2° *dans la liqueur acétonique*, où nous avons effectué le titrage, sous forme de tétraphénylborure d'argent insoluble. Ce précipité, souillé de thiocyanate d'argent, est filtré, puis traité par un mélange de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque qui le transforme en tétraphénylborure d'ammonium débarrassé du thiocyanate. La réaction est plus rapide à chaud, d'où l'intérêt, pour ne pas perdre tout l'ammoniac, d'utiliser une petite bombe, en acier inoxydable par exemple, qui permet le travail à la fois à chaud et sous pression.

La transformation en tétraphénylborure d'ammonium atteint difficilement le coeur des grains, ce qui n'a finalement aucune répercussion sur le rendement global de récupération.

*Le traitement final du tétraphénylborure d'ammonium*, forme unique à laquelle nous aboutissons, consiste en une mise en suspension dans l'eau suivie d'une addition de la quantité calculée d'hydroxyde de sodium (plus un léger excès). Par chauffage à ébullition, en agitant, on chasse totalement l'ammoniac.

La solution claire, neutralisée par l'acide acétique (à  $p_H$  6) est prête pour l'emploi comme nouveau réactif précipitant, après titrage et dilution convenable.

Le résidu est recyclé, c'est-à-dire ajouté à un nouveau précipité de sels d'argent et traité par l'ammoniaque et le chlorure d'ammonium, sous pression.

### Résumé

Le dosage gravimétrique du potassium à l'état de tétraphénylborure est souvent entaché d'erreurs par excès dues à la présence de produits de décomposition du réactif, d'où l'intérêt d'un dosage volumétrique dans le processus duquel ces produits n'interviennent pas.

Les auteurs précipitent le potassium à l'état de tétraphénylborure selon les méthodes classiques. Ils indiquent un moyen pratique de déterminer la quantité nécessaire de réactif.

Après dissolution du précipité dans l'acétone, ils titrent directement l'ion tétraphénylbore qu'il contenait, en milieu nitrique, selon la méthode de *Volhard*.

Ils indiquent enfin une méthode de récupération du réactif.

### Zusammenfassung

Die gravimetrische Bestimmung des Kaliums als Tetraphenylborat ist häufig durch Fehler beeinträchtigt, die von Zersetzungsprodukten des Reagens herrühren, woraus sich das Interesse an einer volumetrischen Methode ergab, bei der diese Produkte nicht stören.

Das Kalium wird als Tetraphenylborat in üblicher Weise gefällt und die hierfür nötige Menge Reagens bestimmt. Nach Auflösung des Niederschlages in Aceton wird die darin enthaltene Menge Tetraphenylboration in salpetersaurem Milieu nach *Volhard* titriert.

Ein Verfahren zur Rückgewinnung des Reagens wird angegeben.

### Summary

The gravimetric determination of potassium with tetraphenyl boron often gives high results due to the presence of decomposition products of the reagent. Therefore there is interest in a volumetric method in which these products do not participate. The authors precipitate the potassium by means of tetraphenyl boron according to the classic procedures. They give a practical method for determining the required amount of reagent.

The precipitate is dissolved in acetone and the tetraphenyl boron ion in the solution is titrated directly, in the presence of nitric acid, by the *Volhard* method. A method of recovering the reagent is included.

### Bibliographie

- <sup>1</sup> *G. Wittig et P. Raff*, Ann. Chem. **563**, 118 (1949); **573**, 195 (1950).
- <sup>2</sup> *P. Raff et W. Brotz*, Z. analyt. Chem. **133**, 4 (1951).
- <sup>3</sup> *W. Rüdorff et H. Zannier*, Z. analyt. Chem. **137**, 1 (1952).
- <sup>4</sup> *H. Flaschka*, Z. analyt. Chem. **136**, 99 (1952).
- <sup>5</sup> *W. Rüdorff et H. Zannier*, Z. analyt. Chem. **140**, 1 (1953).
- <sup>6</sup> *W. Rüdorff et H. Zannier*, Angew. Chem. **66**, 638 (1954).
- <sup>7</sup> *H. Flaschka et H. Abdine*, Z. analyt. Chem. **144**, 415 (1955).
- <sup>8</sup> *R. Montequi, A. Doadrio et C. Serrano*, XV. Congrès de Chimie pure et appliquée. Lisbonne 1956.
- <sup>9</sup> *K. Sporek et A. F. Williams*, Analyst **80**, 347 (1955).
- <sup>10</sup> *H. W. Berkhout*, Chem. Weekbl. **48**, 909 (1952).