

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STANDARDISATION DES SOLUTIONS ACIDES NORMALES

II. UTILISATION DE L'HYDROGÉNOCARBONATE DE SODIUM COMME SUBSTANCE DE RÉFÉRENCE

par

ANDRÉ DESJOBERT ET FAHRETTIN PETEK

Laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté de Pharmacie de Paris (France)

INTRODUCTION

Dans un précédent mémoire¹, nous avons résumé nos observations concernant un certain nombre de méthodes classiques de standardisation des solutions acides normales.

Parmi les méthodes par détermination de l'anion de l'acide, la technique au sulfate d'ammonium, d'exécution facile, donne de bons résultats si l'on observe un certain nombre de précautions que nous avons signalées.

Par contre, il est plus difficile de faire un choix parmi les méthodes par détermination du cation H^+ , car celles-ci nécessitent une base de référence pouvant être obtenue facilement à un haut degré de pureté. Si l'on emploie comme élément de référence le carbonate neutre de sodium, ainsi que le préconisent de nombreux auteurs, il faut avoir à sa disposition un échantillon purissime que la grande solubilité du produit rend difficile à obtenir, ce qui rend la précision de la méthode tributaire de certaines marques de produits. D'ailleurs, même purissimes, les produits du commerce sont susceptibles de renfermer de petites quantités d'eau, ce qui oblige à les calciner au moment de l'emploi. Dans ces conditions, il était logique de penser que l'on pourrait tout aussi bien utiliser les hydrogénocarbonates de sodium ou de potassium (que leur solubilité réduite permet d'obtenir facilement à l'état pur) et qui, au cours de la calcination, seraient transformés en carbonates neutres correspondants, anhydres, directement utilisables comme élément de référence. Ceci nous a amenés à proposer, pour la détermination du titre exact d'une solution acide, une technique basée sur l'utilisation de l'hydrogénocarbonate de potassium, produit qui se présente sous forme très bien cristallisée et dont les échantillons commerciaux sont habituellement très purs, par suite précisément de leur facilité d'obtention.

La calcination doit cependant être effectuée à des températures comprises entre des limites que nous avons établies. Ces limites ne sont pas un obstacle sur le plan pratique; en effet, elles sont suffisamment larges et le dispositif très simple que nous avons proposé permet d'effectuer la calcination avec toutes les garanties désirables.

Notre attention a toutefois été attirée au cours de nos essais par le fait inattendu suivant:

La température, au-delà de laquelle le carbonate chauffé directement sous cet état est nettement décomposé, est très supérieure à la température au-delà de laquelle le produit de la calcination de l'hydrogénocarbonate ne peut plus être valablement utilisé comme base de référence. Il en résulte que l'on ne peut pas, sans s'entourer de précautions, substituer l'hydrogénocarbonate au carbonate pour obtenir un élément de référence valable pour l'établissement du titre exact des solutions acides étalons. C'est ce point qu'il nous a paru intéressant de confirmer par de nouvelles expériences. Celles-ci ont été réalisées en déterminant, comme nous le précisons dans la partie expérimentale, le "pouvoir titrant" du produit de la calcination du carbonate de sodium et le "pouvoir titrant" du produit de la calcination, à la même température et dans les mêmes conditions, de l'hydrogénocarbonate correspondant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Calcination

Des prises d'essai voisines de 2.2 g d'hydrogénocarbonate de sodium* ou de 1.4 g de carbonate de sodium ont été disposées dans une capsule de platine à fond rond d'environ 40 mm de diamètre et chauffées à différentes températures au four électrique. La température peut être considérée comme sensiblement constante pendant toute la durée de l'opération.

Après calcination, la capsule a été abandonnée au refroidissement dans un dessiccateur à acide sulfurique et pesée dans une boîte de verre.

2. Evaluation du "pouvoir titrant"

Une solution d'acide sulfurique exactement normale, dont le titre a été vérifié par la méthode au sulfate d'ammonium et celle à l'hydrogénocarbonate de potassium, a été considérée comme étant de titre inconnu.

Ce titre a alors été déterminé en utilisant successivement comme base de référence les produits de la calcination, à différentes températures et pendant le même temps, du carbonate neutre de sodium et du bicarbonate de sodium. On admet dans le calcul que, quel que soit le poids trouvé, le produit de la calcination est constitué exclusivement par du carbonate de sodium pur et anhydre. Il en résulte que si tous les produits de calcination étaient vraiment du carbonate de sodium pur et anhydre, ils auraient tous le "pouvoir titrant" théorique du carbonate neutre de sodium anhydre et le titre trouvé pour la solution dosée serait dans tous les cas exactement 1.000N, aux erreurs d'expérience près.

La technique utilisée pour le dosage a été celle décrite précédemment¹. L'utilisation d'un indicateur** virant en zone acide permet d'éviter l'élimination de l'acide carbonique présent.

Le titre de la solution dosée est donné par la relation:

$$\text{Titre (en normalité)} = \frac{1000 p}{53 \times n}$$

* Nous avons utilisé des échantillons puriss. Merck.

** Certaines solutions de cet indicateur, préparées comme il a été indiqué dans le précédent mémoire, ont laissé apparaître à la longue un léger précipité. Des solutions très stables peuvent être obtenues de la façon suivante:

Méthylorange	0.025 g
Vert de bromocrésol	0.125 g
Éthanol à 50 %	100 ml

Triturer au mortier jusqu'à complète dissolution. Filtrer. Pour chaque dosage utiliser 4 gouttes de cette solution.

dans laquelle:

p (en g) = poids du produit obtenu après calcination

n (en ml) = volume total de la solution acide nécessaire pour obtenir le virage de l'indicateur à la teinte champagne.

3. Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures 1 et 2.

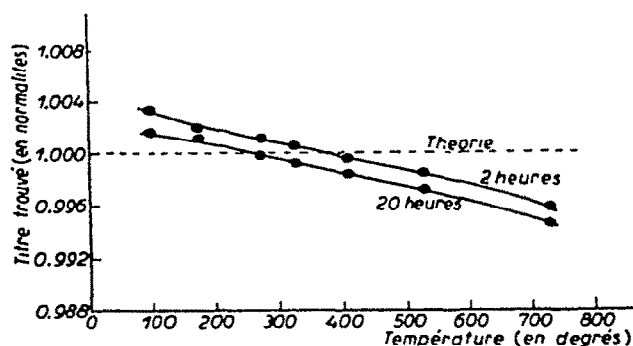


Fig. 1. Variations du "pouvoir titrant", en fonction de la température de chauffage de l'hydrogénocarbonate de sodium.

Abscisses = Température de chauffage de l'hydrogénocarbonate de sodium.

Ordonnées = Résultats du dosage (en normalités) d'une solution d'acide sulfurique N .

Durée du chauffage = 2 heures et 20 heures

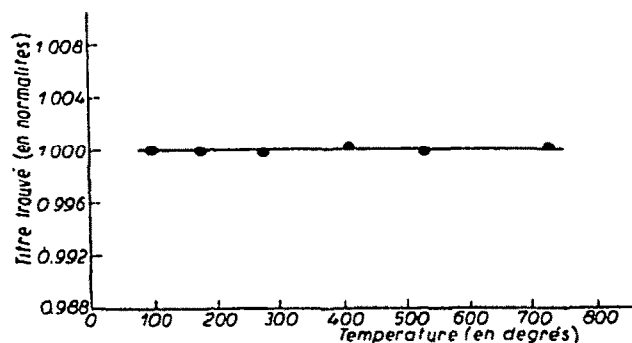


Fig. 2. Variations du "pouvoir titrant", en fonction de la température de chauffage, du carbonate neutre de sodium.

Abscisses = Température de chauffage du carbonate de sodium.

Ordonnées = Résultats du dosage (en normalités) d'une solution d'acide sulfurique N .

Durée du chauffage = 2 heures.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

1. Variations du pouvoir titrant en fonction de la température de chauffage de l'hydrogénocarbonate de sodium

L'examen de la Fig. 1 montre que le "pouvoir titrant" du produit de la calcination de l'hydrogénocarbonate de sodium, dans les conditions de nos expériences, varie suivant la température de chauffage et, plus faiblement, avec la durée de ce chauffage. Nous avons d'ailleurs remarqué antérieurement^{1*} que la perte de poids observée au cours de la calcination ne correspond à la perte de poids théorique (c'est-à-dire à la transformation quantitative exacte de l'hydrogénocarbonate en carbonate) que pour une zone de température assez étroite.

D'un autre côté, il est à remarquer que la courbe représentant les variations du "pouvoir titrant" du produit de la calcination pendant 2 heures de l'hydrogénocarbonate de sodium diffère très nettement de celle obtenue dans les mêmes conditions dans le cas de l'hydrogénocarbonate de potassium¹. Cette dernière comportait en effet un palier très net pour une température de chauffage comprise entre 250° et 350°. Il en résulte sur le plan pratique que l'emploi de l'hydrogénocarbonate de potassium est préférable à celui de sodium pour l'obtention d'une base de référence en acidimétrie, et ceci en dehors du fait que le sel courant du commerce est plus pur que celui de sodium^{2*}.

2. Comparaison entre le pouvoir titrant du produit de la calcination du bicarbonate de sodium et celui de la calcination du carbonate neutre de sodium

Mais si, dans les conditions de nos expériences, le pouvoir titrant du produit de la calcination du bicarbonate de sodium varie suivant la température de chauffage, il n'en est pas de même dans le cas du produit de la calcination du carbonate neutre de sodium. La Fig. 2 montre que pour ce dernier le "pouvoir titrant" est rigoureusement constant ainsi que d'ailleurs l'avaient déjà montré DUPUIS ET DUVAL².

La durée du chauffage ne semble pas non plus avoir d'influence sur le pouvoir titrant car ce pouvoir titrant a été trouvé exactement identique pour une durée de chauffage de 20 heures au lieu de 2 heures.^{3**}

Comme la calcination de l'hydrogénocarbonate et celle du carbonate de sodium ont été conduites de façon rigoureusement identique, il s'ensuit que le produit de la calcination de l'hydrogénocarbonate n'est pas identique à celui de la calcination du

* Une erreur de dactylographie, dont nous nous excusons, a fait reproduire (Tableau I, p. 15) un chiffre erroné. Au lieu de 71.91 il fallait lire 51.91.

** C'est ainsi qu'il est d'usage courant dans notre laboratoire d'utiliser de préférence le sel de potassium toutes les fois qu'il est nécessaire de laisser en contact de l'iode en milieu bicarbonaté au cours de déterminations analytiques fines. L'usage du sel de sodium de pureté courante, dans ce cas, amène des consommations anormales d'iode. Ces erreurs doivent être attribuées à une impureté du bicarbonate de sodium puisqu'elles disparaissent si l'on soumet ce produit à un lavage préalable.

*** Nous noterons cependant qu'un certain nombre d'auteurs ont observé, mais dans des conditions expérimentales différentes des nôtres (courant d'azote, avec ou sans vapeur d'eau), une nette décomposition du carbonate de sodium à des températures peu élevées. C'est ainsi que tout récemment JANJIC, BRINER ET PAILLARD⁴ ont observé une décomposition dès 100° en opérant sous courant d'azote en présence de vapeur d'eau.

carbonate neutre correspondant, tout au moins dans les conditions de nos essais.

Sur le plan pratique, on ne peut donc pas, sans risque d'erreurs, utiliser indifféremment ces produits comme base de référence en acidimétrie.

Ces conclusions s'accordent avec celles de WALDBAUER, McCANN ET TULEEN³ qui ont montré que le carbonate de sodium obtenu par calcination du bicarbonate contient des impuretés que les auteurs pensent être de l'oxyde de sodium. Ils établissent que ces impuretés peuvent être éliminées par lavage à l'alcool et que le produit ainsi obtenu peut alors être chauffé sans altération de son pouvoir titrant.

Ces mêmes conclusions s'accordent également, mais bien à l'insu de l'auteur, avec l'expérience effectuée par LASSIEUR⁵, dans des conditions opératoires un peu différentes des nôtres.

A condition de laisser de côté les calculs et le raisonnement qui nous paraissent erronés, cette expérience s'établit comme suit :

3.5 g environ de bicarbonate de sodium sont chauffés à 200° jusqu'à poids constant. Le produit obtenu pèse 2.2225 g. Le poids de ce même produit, après chauffage à 600°, est de 2.2165 g. La quantité de HCl N versée pour le titrage = 41.9 ml.

Avec le premier produit la quantité de HCl versée devrait être évidemment la même soit 41.9 ml et le titre trouvé pour la solution aurait été de $\frac{1000 \cdot 2.2225}{53 \cdot 41.9} = 1.0014N$; dans le second

cas le titre est : $\frac{1000 \cdot 2.2165}{53 \cdot 41.9} = 0.9988N$.

Il s'ensuit entre les deux résultats une différence de 2.6 p. 1000 dans le titre de la solution acide dosée. Cette différence est du même ordre de grandeur que celles de la Fig. 1.

Nous remercions M. le Professeur FLEURY pour l'intérêt qu'il a bien voulu prendre à ce travail.

RÉSUMÉ

Les auteurs montrent expérimentalement que l'emploi du produit brut de la calcination de l'hydrogénocarbonate de sodium comme substance de référence en acidimétrie est à déconseiller.

SUMMARY

Experiments have shown that it is not advisable to use the crude product of the calcination of sodium bicarbonate as a standardization substance in acidimetry.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Autoren zeigen experimentell, dass von der Anwendung des rohen Kalzinationsproduktes von Natriumbikarbonat als Bezugssubstanz bei der Säure-Basen-Titration abzuraten ist.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ A. DESJOBERT ET F. PETEK, *Anal. Chim. Acta*, 10 (1954) 10.
- ² Th. DUPUIS ET C. DUVAL, *Chim. Anal.*, 33 (1951) 189.
- ³ L. WALDBAUER, D. McCANN ET L. TULEEN, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 6 (1934) 336.
- ⁴ D. JANJIC, E. BRINER ET H. PAILLARD, *Helv. Chim. Acta*, 38 (1955) 349.
- ⁵ A. LASSIEUR, *Chim. Anal.*, 36 (1954) 227.