

Application Bulletin

D'intérêt pour: Laboratoires d'analyses générales, Industrie des plastiques A 1, 3, 6, 11, 14
Explosifs

Titration potentiométrique du mélange sulfonitrique

Résumé

Ce Bulletin décrit une méthode de détermination potentiométrique, en milieu non aqueux du mélange sulfonitrique, utilisant la cyclohexylamine en tant que réactif de titrage. L'acide sulfurique et nitrique peuvent être analysés quantitativement.

Théorie

Deux sauts de potentiel apparaissent lors du titrage non aqueux de mélanges d'acide sulfurique/nitrique. Le premier saut de potentiel correspond à la somme d'acide nitrique + $\frac{1}{2}$ d'acide sulfurique et la différence du premier au deuxième saut de potentiel correspond au $\frac{1}{2}$ d'acide sulfurique restant.

Valeurs pK_a : $\text{HNO}_3 = -1.32$ / $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ca.} -3$ (1^{er} saut) et 1.92 (2^{ème} saut)

Différents réactifs de titrage ont déjà été proposés dans la littérature (pipéridine, KOH alcoolique, méthylate de potassium, TBAOH). Hormis la pipéridine désagréable, tous ces agents de titrage sont influencés par le gaz carbonique contenu dans l'air, ce qui peut conduire à des difficultés lors des titrages, ou même à des erreurs importantes. D'autre part, lors de l'utilisation de TBAOH, des amines tertiaires se forment par décomposition, perturbant également l'analyse. La cyclohexylamine n'a pas ces inconvénients et de plus, son titre est stable.

Appareillage et accessoires

- Titrimètre ou Titrande avec Dosino ou Dosimat
- Agitateur magnétique pivotant
- Unité interchangeable
- Solvotrode 6.0229.100 avec câble d'électrode 6.2104.020
- Eventuellement imprimante et câble d'électrode

Réactifs

- Réactif de titrage: $c(\text{cyclohexylamine}) = 0.5 \text{ mol/L}$ dans méthanol
- Solvant: méthanol p.a. et eau déminéralisée
- Standard: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.000 \text{ mol/L}$ (dans H_2O)

Détermination du titre

Placer 90 mL de méthanol dans un bécher, ajouter 2.00 mL de H₂SO₄ et titrer avec la cyclohexylamine jusqu'après le deuxième saut de potentiel. Deux titres sont déterminés:

- Titre 1 pour la consommation jusqu'au 1^{ier} EP (C31)
4.00 / EP1
- Titre 2 pour la différence de consommation entre le 1^{ier} et le 2^{ième} EP (C32)
4.00 / (EP2-EP1)

Analyse

Placer 20 mL d'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 mL. La fiole est ensuite fermée, puis pesée. Après addition d'environ 1 mL d'échantillon d'acide sulfonitrique, la fiole est fermée de nouveau immédiatement, agitée et pesée de nouveau (détermination de la pesée d'échantillon). Remplir à la marque avec du méthanol à 20 °C et bien mélanger. Un aliquote de 10.0 mL est pipeté dans un bécher; ajouter 90 mL de méthanol et titrer avec la cyclohexylamine jusqu'après le deuxième EP.

Calculs

$$\begin{aligned} \text{RS1 (mL cyclohexylamine)} &= (\text{EP2} - \text{EP1}) \\ \text{RS2 (g/kg HNO}_3) &= (\text{EP1} - \text{RS1}) * \text{C31} * \text{C01} / \text{C00} \\ \text{RS3 (g/kg H}_2\text{SO}_4) &= \text{RS1} * \text{C32} * \text{C02} / \text{C00} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C00} &= \text{Pesée de l'échantillon en g/10 (1/10 échantillon original)} \\ \text{C01} &= \text{Poids équivalent HNO}_3 \text{ (31.506)} \\ \text{C02} &= \text{Poids équivalent H}_2\text{SO}_4 \text{ (49.037)} \\ \text{C31} &= \text{Titre 1} \\ \text{C32} &= \text{Titre 2} \end{aligned}$$

Littérature

- Bruttel, P.
Non-aqueous titration of acids and bases with potentiometric endpoint indication
Metrohm Monograph 50243-08.1999

Figures

```
'fr
785 DMP Titrimo      02287  785.0010
user
date 1999-05-10     time 10:11      10
U(init)            469 mV DET U      *****
EP1                 3.965 ml         384 mV
EP2                 8.031 ml         164 mV
C31                 1.009
C32                 0.984
stop V reached
=====
```

```
'cu
785 DMP Titrimo      02287  785.0010
user
date 1999-05-10     time 10:11      10
start V            0.000 ml DET U      *****
2.0 ml/div         dU=100.0 mV/div
```

'BMP-File: C:\DATASCAN\AQ7RS7.bmp

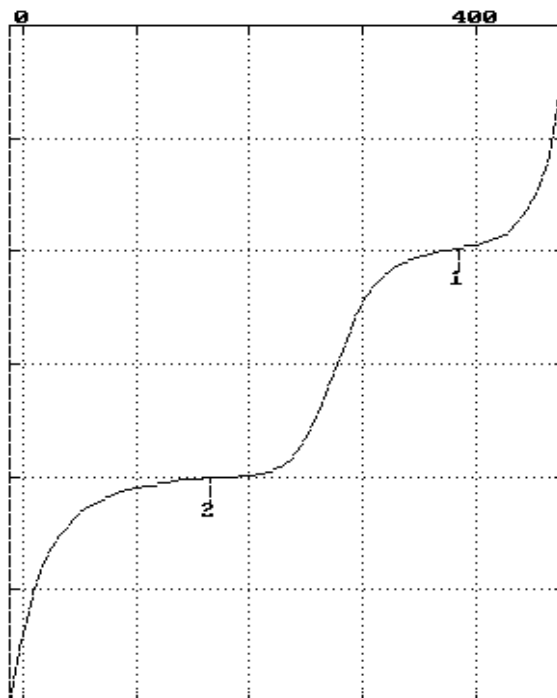


Fig. 1 Courbe de titrage avec détermination de titre (Titrimo)

```
'fr
785 DMP Titrimo      02287  785.0010
user
date 1999-05-10     time 11:10      12
U(init)            414 mV DET U      *****
smpl size          0.1898 g
EP1                 3.890 ml         337 mV
EP2                 5.739 ml         164 mV
C6H13N             1.849ml
g/kgHNO3           341.847 g/kg
g/kgH2SO4          470.07 g/kg
stop V reached
=====
```

```
'cu
785 DMP Titrimo      02287  785.0010
user
date 1999-05-10     time 11:10      12
start V            0.000 ml DET U      *****
2.0 ml/div         dU=100.0 mV/div
```

'BMP-File: C:\DATASCAN\AQ7TCM.bmp

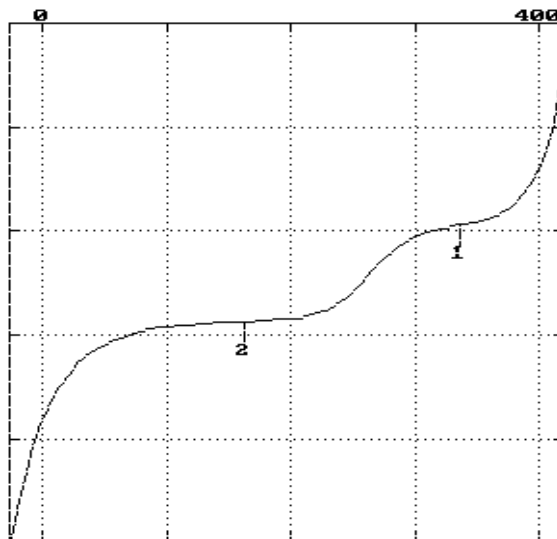


Fig. 2 Bloc de résultats/courbe de titrage d'un échantillon (Titrimo)