

**COMMISSARIAT  
A L'ÉNERGIE ATOMIQUE**

---

Laboratoires du Fort de Châtillon

Fontenay-aux-Roses

**Rapport C. E. A.**

**N° 21**

**1949**

Service Documentation

RAPPORT C.E.A. n° XXI

Copie n° 6

Date : Mai 1949

Auteur : M. KREMER

Service : Chimie générale

Titre : DOSAGE du GLUCINIUM dans le BERYL.

DOSAGE DU GLUCINIUM DANS LE BERYL

par Mme M. KREMER.

Pour doser le glucinium dans le béryl nous avons essayé d'appliquer la méthode décrite par KOLTHOFF et SANDELL (1) qui recommandent de séparer le glucinium de l'aluminium par la 8 hydroxyquinoléine, puis de précipiter directement le glucinium dans le filtrat par l'ammoniaque.

La méthode appliquée à des mélanges synthétiques glucinium-aluminium donnait des résultats non concordants avec des écarts d'un essai à l'autre allant jusqu'à 20 %. D'après un mémoire de M. BARDOSA (2), le glucinium forme avec l'oxine un complexe volatil à la calcination ce qui pourrait expliquer l'incohérence des résultats trouvés.

En fait nous avons constaté qu'il suffisait de détruire l'oxine avant la précipitation à l'ammoniaque pour déterminer exactement le glucinium.

La destruction de l'oxine nécessite l'évaporation à sec du filtrat, opération longue qui retarde la marche de l'analyse. Aussi avons-nous cherché à utiliser un réactif susceptible de précipiter quantitativement le glucinium de ses solutions en présence d'oxine.

Nous avons vérifié que la précipitation quantitative de phosphate double de glucinium et d'ammonium, n'est pas gênée par l'oxine en tampon acétique.

Cette méthode qui donne de bons résultats a en outre l'avantage de séparer le glucinium des alcalino-terreux encore présents dans le filtrat.

DOSAGE DU GLUCINIUM PAR LE PHOSPHATE D'AMMONIUM-

1°) On prépare 250 cc d'une solution titrée de  $(NO_3)_2$  Gl pur. Pour doser la solution, on fait des prises de 10 cc que l'on dilue à 100 cc. On porte à la température d'ébullition et l'on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque 1/1 jusqu'à virage au pourpre du rouge de phénol (PH 6,4 - 8).

On laisse décantor le précipité de  $Be(OH)_2$ , filtre, lave avec de l'eau distillée bouillie et froide contenant quelques gouttes d'ammoniaque. On calcine et pèse à l'état de  $BeO$ .

Quantités trouvées on	{	29,9 mg	( Moyenne 29,9 mg/10ml
	{	29,8 mg	
Gl	{	30,1 mg	

2°) Sur cette solution titrée, on effectue ensuite les essais de précipitation du phosphate double de glucinium et d'ammonium  $PO_4NH_4Gl$  en utilisant,

.../...

- a) la liqueur de  $(NO_3)_2Gl$  telle quelle;-
- b) la liqueur de  $(NO_3)_2Gl$  tamponnée par le mélange  $CH_3COOH - CH_3COONH_4$ ;-
- e) la solution de  $(NO_3)_2Gl$  additionnée du tampon acétique et de quantités variables d'oxine.

MODE OPERATOIRE -

a) - Prises de 10 cc diluées à 100 cc. A la solution légèrement acide, on ajoute un excès d'une solution saturée de phosphate d'ammonium.

S'il se forme un précipité on le dissout par addition d'acide nitrique. Le mélange est porté à la température d'ébullition et on précipite le phosphate on ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque 1/1. Il se forme un précipité blanc et gélatineux de  $PO_4NH_4Gl$  hydraté. En laissant reposer la solution au bain-marie 1/2 h à 1 h le précipité prend une forme cristalline et décante. Lorsque la solution surnageante est limpide, on filtre, lave à l'eau distillée ammoniacale, calcine et pèse  $P_2O_7Gl^2$ .

b) - Prises de 10 cc, additionnées de 25 cc de tampon acétique ajusté à pH 4,5. Le volume est complété à 100 cc et la solution portée à l'ébullition: On précipite par un léger excès de la solution saturée de phosphate d'ammonium. Après le précipité le pH du milieu n'a pas sensiblement varié. De pH 4,5 il est passé à pH 4,65.

On termine le dosage comme précédemment mais le précipité est lavé avec de l'eau distillée contenant 2 % de tampon acétique.

c) - On fait trois essais sur des prises de 10 cc contenant 2,4,6 cc d'oxine en solution acétique à 5%.

On opère en milieu tampon acétique suivant la méthode décrite en (b).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

	Quantités trouvées en $Gl$	Erreur
Solution $(NO_3)_2Gl$	30 mg	+ 0,3 %
$(NO_3)_2Gl$ + tampon acétique	30 mg	+ 0,6 %
$(NO_3)_2Gl$ + tampon acétique	30 mg	+ 0,3 %
$(NO_3)_2Gl$ + tampon acétique	30,1 mg	+ 0,6 %
$(NO_3)_2Gl$ + tampon acétique	30,1 mg	+ 0,6 %
$(NO_3)_2Gl$ + tampon acétique + oxine	2 cc : 29,7 mg	- 0,6 %
	4 cc : 30,1 mg	+ 0,6 %
	6 cc : 30,2 mg	+ 1,00 %

SEPARATION ALUMINIUM GLUCINIUM -

On opère suivant la méthode donnée par KOLTHOFF et SANDELL sur des mélanges synthétiques Gl-Al.

A des prises de 10 cc de la solution titrée de  $(NO_3)_2Gl$  on ajoute une quantité déterminée d'une solution de  $(NO_3)_3Al$  de façon que le rapport Al/Gl soit à peu près le même que dans le beryl.

Le mélange est neutralisé par un peu d'ammoniaque jusqu'à début de précipitation et le précipité formé redissous par quelques gouttes de  $NO_3H$ . On ajoute 30 cc de tampon acétique, la solution est amenée à un volume de 200 cc et portée à une température d'environ  $60^\circ$ . On verse alors goutte à goutte l'oxine en solution acétique à 5% en remuant constamment. Il se forme un précipité jaune, volumineux d'oxinate d'Al qu'on laisse reposer quelques instants.

On filtre et lave avec de l'eau distillée froide contenant 2% de tampon acétique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace d'oxine dans l'eau de rinçage (contrôle avec un sel ferrique qui donne une coloration foncée avec des traces d'oxine). Le filtrat est ramené à 100 cc et l'on précipite le Gl comme il a été indiqué en (b).

On a fait quelques essais en ajoutant au mélange  $(NO_3)_2Gl - (NO_3)_3Al$  un peu de nitrate ferrique. On opère comme précédemment. Comme le fer précipite par l'oxine à un pH inférieur à celui de l'aluminium on peut en une seule précipitation en milieu acétique éliminer Fe et Al.

Quantités trouvées en Gl	erreur relative
10 cc $(NO_3)_2Gl + (NO_3)_3Al$	- 0,3 %
(157 mg $Al_2O_3$ )	- 0,6 %
30,1 mg	+ 0,6 %
10 cc $(NO_3)_2Gl + (NO_3)_3Al + (NO_3)_3Fe$	+ 0,3 %
(1,6 mg $Fe_2O_3$ )	- 0,3 %
30 mg	+ 0,3 %

Les résultats obtenus indiquent que le précipité d'oxinate ne retient pas le Gl ou n'en retient que des traces et qu'une double précipitation de l'oxinate est inutile.

APPLICATION DE LA METHODE D'ANALYSE AU DOSAGE DU BERYL -

Une analyse spectrographique faite sur l'un des échantillons à doser (béryls bleus et verts) montre que les impuretés dominantes du beryl sont :

Fe, Cu, Ni, Mn, Mg, Ca  
celles-ci n'existant qu'en faibles proportions.

La marche de l'analyse sera la suivante :

- 1°) - Attaque du minéral
- 2°) - Insolubilisation de la silice
- 3°) - Précipitation des hydroxydes d'Al et Gl par l'ammoniaque
- 4°) - Séparation de Al par l'oxine
- 5°) - Précipitation de  $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Gl}$ .

1°) - Attaque du minéral -

Sur l'échantillon finement broyé on fait un quartage et une prise de 5 g. L'attaque est faite par 30 à 35 g d'un mélange à parts égales  $\text{NaOH} - \text{CO}_3\text{Na}^2$ , dans un creuset de nickel. On attend que toute l'eau contenue dans la soude et le carbonate soit partie et quand la fusion est tranquille, on ajoute petit à petit le minéral en remuant doucement le creuset pour éviter les projections.

On chauffe au rouge sombre pendant 1/2 h à 1 h jusqu'à ce que le produit fondu soit homogène et clair.

On refroidit, reprend par l'eau pour détacher le gâteau du creuset, puis acidifie par HCl.

Si la fusion a été bien conduite, la solution est claire et il ne reste aucun résidu siliceux. On met en fiole jaugée de 500 cc et on fait des prises de 50 cc pour le dosage.

2°) - Insolubilisation de la silice -

On ajoute à la prise de 50 cc, 5 cc de ClH concentré, et on évapore à sec. On chauffe au bain de sable jusqu'à élimination complète de ClH. On reprend par 5 cc de ClH concentré puis on ajoute de l'eau chaude. On filtre et lave avec ClH chaud à 2%. (X)

La silice retient du Gl et il est préférable de l'éliminer par  $\text{HF} + \text{SO}_4\text{H}^2$  puis de reprendre le résidu par une fusion au bisulfate et de le joindre au premier filtrat.

3°) - Précipitation à l'ammoniaque -

On porte le filtrat à ébullition et on ajoute 10 cc de  $\text{ClNH}_4$  à 10% puis de l'ammoniaque 1/1 jusqu'à virage du rouge de phénol. Après avoir laissé le précipité reposer quelques instants au bain marie on filtre et lave avec de l'eau distillée froide contenant un peu d'ammoniaque.

On a précipité ainsi les hydroxydes de Gl et Al avec le Fe, Ni, Cu contenus dans le béryl. Ils sont redissous par ClH dilué et chaud.

Sodium, magnésium, calcium sont éliminés en moyenne partie dans cette opération. Il en reste cependant, retenus par les hydroxydes.

4°) - Précipitation à l'oxine -

On fait la précipitation à l'oxine suivant la méthode indiquée dans la séparation Al-Gl. Les oxinates de Fe et de Ni, précipitent en même temps que l'oxinate d'Al.

5°) - Précipitation de  $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Gl}$  -

Après avoir ramené le filtrat à un volume d'environ 100 cc, on effectue la précipitation de  $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Gl}$  par le phosphate d'ammonium.

(X) Sur le béryl qui titre 12,7% on fait un dosage de silice. On trouve 60% de  $\text{SiO}_2$  alors que la teneur théorique du béryl :  $2 \text{BeO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6 \text{SiO}_2$  est 70%. Cette silice retient au maximum 0,33% de son poids de BeO ou 0,15% du glucinium total.

L'analyse spectrographique montre qu'une double précipitation est nécessaire si l'on veut obtenir un pyrophosphate suffisamment propre.

Aussi le précipité de  $PO_4NH_4Gl$  une fois lavé est redissous par HCl dilué et chaud. On ajoute à la solution 0,5 cc de phosphate d'ammonium, on dilue avec de l'eau jusqu'à un volume convenable, on porte à la température d'ébullition et on précipite  $PO_4NH_4Gl$  par addition de tampon acétique.

On obtient ainsi un pyrophosphate de Gl ne contenant qu'à l'état de faibles traces les éléments étrangers.

Ag	Al	B	Be	Bi	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	
-	ftr	ftr	X	-	tr	ftr	ftr	tr	ftr	ftr	1
ftr	tr	tr	X	tr	f	ftr	ftr	tr	ftr	tr	2

Mn	Mo	Ni	P	Pb	Sb	Si	Sn	Tl	Zn	V	
-	-	ftr	X	tr	ftr	ftr	ftr	tr	tr	-	1
ftr	ftr	tr	X	tr	ftr	tr	tr	tr	tr	-	2

Résultats comparatifs d'analyses spectrographiques faites :

- 1°) Sur un pyrophosphate obtenu après deux précipitations
- 2°) Sur un pyrophosphate obtenu après une seule précipitation

Les résultats obtenus pour cet échantillon de béryl étaient  
 - 12,80 % Glo avec une seule précipitation du phosphate  
 - 12,70 % Glo avec une double précipitation.

PRECISION DE LA METHODE -

Deux essais parallèles faits sur la même liqueur d'attaque et un essai fait sur une prise de cette liqueur à laquelle on ajoute une quantité déterminée de  $(NO_3)_2Gl$  montrent qu'on peut obtenir avec cette méthode une précision de 1 %.

En résumé la méthode de séparation Al-Gl par l'oxine est applicable au dosage du béryl si l'on précipite ensuite le glucinium sous forme de phosphate double d'ammonium et glucinium.

1) - SANDELL et KOLTHOFF, J. Am. Chem. Soc. 50, 1900 (1928)  
 2) - P.E.F. BARBOSA - Invest Quim. Anal. 1945, 17