

COMMISSARIAT  
A L'ÉNERGIE ATOMIQUE

---

Laboratoires du Fort de Châtillon

Fontenay-aux-Roses

**Rapport C. E. A.**

**N° 26**

**1949**

Service Documentation

Rapport C.E.A. n° 26

Copie n° 68

Date : décembre 1949

Auteurs : H. HERING, J. HURE et S. LEGRAND.

Titre : Dosage colorimétrique de l'ion fluor - Application  
à l'uranium métal et au fluorure uraneux.

RESUME.1) Cas de l'uranium métal.

Le métal est mis en solution sulfurique par oxydation anodique. L'acide fluosilicique est distillé par entraînement à la vapeur d'eau. L'ion fluor est dosé dans le distillat en utilisant le fait qu'il complexe le zirconium et empêche ainsi la formation de la laque zirconium-alizarine S.

2) Cas du fluorure uraneux.

Le fluorure uraneux est dissous par action du mélange carbonate de sodium - eau oxygénée. L'ion fluor est dosé dans la solution résultante à l'aide de la méthode colorimétrique décrite.

INTRODUCTION.

On ne connaît pas de réaction colorée de l'ion fluor. Mais on a décrit un certain nombre de méthodes colorimétriques "en retour", basées sur la destruction par l'ion fluor de composés métalliques colorés, l'ion métallique formant avec l'ion fluor un complexe plus stable que le composé coloré.

Pensant initialement opérer sans séparation préalable de l'uranium et du fluor, nous avons porté notre choix sur la décoloration de la laque formée par le zirconium et les alizarines. Il y avait, en effet, peu d'interférences à prévoir (\*).

I. VERIFICATION DU DOSAGE DE L'ION FLUOR PAR LA LAQUE ZIRCONYLE-ALIZARINE S.

Principe : (1, 2, 3). La solution de fluorure est additionnée de quantités fixes de nitrate de zirconium, puis d'alizarine sulfonate de sodium (\*\*)

(\*) La formation du composé aluminium alumine se fait à des pH tels que l'ion uranyle est précipité.

Les composés pertitaniques ( $Ti^{++} + H_2O_2$ ) étaient difficiles à utiliser puisque l'eau oxygénée précipite, incomplètement, le peroxyde d'uranium ; l'uranium restant, en quantité variable suivant l'acidité de la solution, présente alors un spectre d'absorption voisin de celui des complexes de titane.

La complexation de l'uranyle par le thiocyanate rend délicate l'utilisation de  $Fe^{III} (SCN)_6^{3-}$ .

(\*\*) L'alizarine ne saurait convenir en raison de son insolubilité dans l'eau. Il en est de même de l'alizarine cyanine, bien qu'elle conférerait à la réaction une sensibilité supérieure (4) à celle donnée par l'alizarine sulfonate.

en solution, amenée dans une zone de pH déterminée. On effectue la colorimétrie à  $5.500 \text{ \AA}$  (fig.1) en prenant soin d'attendre un temps déterminé après le mélange.

1) Influence du temps : Nous avons constaté qu'en mélangeant les solutions contenant les ions fluor et zirconyle, préalablement à l'addition d'alizarine S, la coloration évolue plus rapidement vers l'équilibre qu'en opérant la décoloration d'une laque zirconyle-alizarine S préalablement formée, (\*). En pratique, nous avons effectué les colorimétries entre 60 et 70 minutes après mélange (cf. fig.2). La reproductibilité du dosage est nettement améliorée par addition d'un colloïde protecteur : la gélatine et la gomme arabique conviennent également bien. La légère réduction de sensibilité (\*\*) colorimétrique qui en résulte, l'affecte pas la précision de la méthode.

2) Influence du pH : Entre pH 0,8 et 1,2, l'acidité de la solution est sans influence sur la sensibilité du dosage. Mais une incertitude de 0,1 sur la mesure du pH dans cette zone entraîne, dans les conditions indiquées par le mode opératoire (v.p.6) une variation de 0,015 de densité optique (D.O.) correspondant, pour une dilution à  $25 \text{ cm}^3$ , à une erreur de  $\pm 6 \text{ \AA P}^-$  (fig.3) (\*\*\*) .

3) Influence de la concentration en alizarine :

Le rapport optimum, en poids, de l'alizarine S au zirconium (Zr) est voisin de 5. Il est déterminé en ajoutant, à une quantité fixe d'ion zirconyle, des quantités croissantes d'alizarine. On constate qu'au dessus d'une certaine quantité d'alizarine S, les densités optiques deviennent pratiquement constantes ; on utilise la quantité minima correspondant à cette limite.

(\*) Nous avons vérifié que l'état d'équilibre, atteint à environ  $\pm 0,5\%$  près, au bout de 18 heures environ, était indépendant de l'ordre dans lequel se fait le mélange.

(\*\*) Le diagramme densité optique (D.O.) en fonction de la quantité d'ion fluor présent est une droite. Le terme de sensibilité (D.O./ $\text{\AA P}^-$ ) se réfère à la pente de cette droite.

(\*\*\*) Nous avons renoncé à tamponner les solutions, en raison des concentrations assez fortes en acides et sels qui auraient été nécessaires et auraient entraîné une forte diminution de sensibilité.

4) Influence de l'âge de la solution de nitrate de zirconyle.

La solution de nitrate de zirconyle était ajustée à pH 1. Des solutions fraîchement préparées donnent des résultats aberrants durant les deux premiers jours. On a donc intérêt à les laisser vieillir. D'autre part, il faut éviter d'amener, même transitoirement, la solution de nitrate de zirconyle à des pH nettement différents de celui auquel se fait le dosage, sous peine d'avoir des résultats très aberrants.

5) Influence des ions étrangers : Le dosage colorimétrique fait conformément au mode opératoire (v. p. 7) n'est pas affecté par 100  $\gamma$   $\text{SiO}_2$ , 10  $\gamma$   $\text{Th}^{4+}$ , 500  $\gamma$   $\text{Ca}^{2+}$ , 20  $\gamma$   $\text{Fe}^{3+}$ , 1 mg  $\text{UO}_2^{2+}$ , 2 mg NaCl. Des quantités plus importantes de chlorures alcalins affectant légèrement le dosage, il serait alors nécessaire d'effectuer l'étalonnage en présence de quantités fixes de ces sels.

Le thiocyanate de potassium, utilisé comme complexant de l'ion uranyle (v. annexe) ne gêne pas, même en quantités importantes.

Les sulfates, complexant le zirconium, faussent le dosage (5).

Les oxydants (brome, eau oxygénée, nitrates, perchlorates) en grandes quantités décolorent la laque.

Les valeurs numériques ayant servi à l'établissement de la courbe d'étalonnage sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

$\gamma$ F-	D.O. $10^3$			
0	572	580	590	600 (3 fois)
10	512			
20	480			
30	470			
50	400	400		
100	278	278		
150	160			
200	32			

II. SEPARATION DE L'ION FLUOR D'AVEC L'ION URANYLE - DISTILLATION DE L'ACIDE FLUOSILICIQUE.

Quelques essais en vue de doser l'ion fluor directement en présence d'ion uranyle (voir annexe 1) ayant donné des résultats peu encourageants, nous avons séparé l'ion fluor de l'ion uranyle par distillation de l'acide fluosilicique (\*) entraîné à la vapeur d'eau (5,6).

Nous avons opéré dans un appareil schématisé figure 4, en milieu sulfurique et en présence de silice pulvérulente. 50 à 200  $\gamma$  F-, additionnés de 0,5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré par gramme d'uranium présent, sont entraînés en une heure environ par la distillation de 100 cm<sup>3</sup> d'eau.

L'imprécision de la colorimétrie (+ 10  $\gamma$  F-) étant indépendante du volume final, que celui-ci soit de 25 ou de 125 cm<sup>3</sup>, nous avons effectué la mesure directement sur le distillat ajusté à 125 cm<sup>3</sup> (\*\*).

(\*) L'élimination de l'ion uranyle s'est montrée impraticable. Elle aurait dû, en effet, laisser des solutions ayant des acidités et des charges en sel sensiblement constantes, mais :

Les solutions résultant de la précipitation du peroxyde d'uranium ont des acidités et des teneurs résiduelles en uranium variable.

L'extraction raisonnablement complète par solvants organiques des nitrates (ou perchlorates) nécessite des rélargants.

L'extraction du thiocyanate d'uranyle par l'éther est accompagnée d'un passage partiel de l'ion fluor dans l'éther.

(\*\*) Au cours d'essais d'évaporation de solutions de fluorure en présence de 100 mg de silice et de 1 cm<sup>3</sup> de potasse normale, et diluées à environ 50 cm<sup>3</sup>, en capsules de platine, nous avons constaté des pertes pour des quantités de fluorure dépassant 50  $\gamma$ :

Mis $\gamma$ F-	Trouvé $\gamma$ F-		
50	53 $\pm$ 3	48 $\pm$ 3 (3 fois)	50 $\pm$ 3
100	94 $\pm$ 3	92 $\pm$ 3	89 $\pm$ 3

Le tableau II donne des résultats de distillations en absence et en présence d'ion uranyle.

TABLEAU II.

Mis F- (g)	Cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 36N	g. U (UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup> )	Trouvé F- (g)	Perte %
50	1	0	50	0
100	1	0	100	0
100	0,5	0	100	0
100	0,1	0	65	45
100	1	2	100	0
100	5	10	90	10
200	5	10	195	2,5

### III. MISE EN SOLUTION DE L'URANIUM METAL.

L'attaque par l'acide sulfurique de l'uranium métallique impur dont nous disposions étant lente, nous avons utilisé l'attaque anodique en solution sulfurique 7 à 10 N dans un appareil représenté figure 5, et dont le matras s'adapte sur l'appareil à distiller ; la cathode circulaire est en platine, entourant l'anode d'uranium, dont la fixation est décrite dans le mode opératoire.

Sous une tension de 6 volts, avec un courant de 4 à 6 ampères, 5 à 10 grammes d'uranium se dissolvent en 1 à 2 heures.

La réduction cathodique d'uranium hexavalent donne du sulfate uraneux qui précipite, en partie sur la cathode ; ces dépôts sur la cathode sont redissous en inversant de temps en temps le courant. En fin d'opération, l'uranium tétravalent est oxydé en uranium hexavalent par addition d'eau oxygénée. Du gaz tonnant se formant à l'intérieur de l'appareil et ayant provoqué une explosion, nous purgeons l'atmosphère par balayage avec du gaz carbonique.

IV. MODE OPERATOIRE.1) Dissolution du métal.

Réactifs : acide sulfurique 7 à 10 N  
collodion Codex additionné de 2% de paraffine  
dissoute dans l'éther.

Procédé : Choisir un morceau d'uranium allongé d'une dizaine de grammes. Prendre un tube de verre de diamètre intérieur 10 mm environ, et de 15 mm de long environ, bordé à l'une de ses extrémités par un bouchon de liège, y couler de l'étain, et planter une extrémité d'uranium dans l'étain liquide. Après refroidissement, enlever le bouchon, refondre l'extrémité libre du bloc d'étain et y planter un crochet fait de fil de platine de 0,5 à 1 mm de diamètre. Démouler, en brisant au besoin le tube de verre. Après refroidissement complet, peser le bloc à  $\pm 25$  mg près et enduire complètement l'étain de collodion paraffiné. Suspendre le bloc par son crochet de Pt au crochet de même nature formant le pôle central de l'appareil (fig.6). Placer dans le matras B une quantité d'acide sulfurique telle que seule l'extrémité de l'uranium soit immergée. Purger par du gaz carbonique, établir la circulation d'eau de refroidissement. Appliquer entre les électrodes une tension continue de 6 volts, l'uranium étant l'anode ; il passe un courant de 4 à 6 ampères. En cas de dépôt de sulfate uraneux sur la cathode, inverser le courant jusqu'à redissolution. Après une heure d'électrolyse, abaisser le matras B, laver l'uranium à l'acétone et le peser après séchage. La différence de poids donne le métal dissous.

2) Distillation.

Réactifs :  $H_2O_2$  110 vol.  
 $SiO_2$  pulvérulente.

Procédé : Ajouter dans le matras une quantité d'eau oxygénée (110 vol) suffisante pour oxyder et dissoudre tout le sulfate uraneux vert et donner une solution de sulfate d'uranyle jaune. Ajouter environ 0,1 g de silice.

Mettre le ballon en place sur l'appareil à distiller (fig.4). Fermer le robinet R et chauffer modérément pour décomposer l'excès d'eau oxygénée, puis distiller sans arriver à fumées blanches.



A ce moment, ouvrant R et fermant P, faire arriver la vapeur en B. Régler les chauffages en A et B de manière à maintenir le volume en B au minimum, et continuer la distillation jusqu'à avoir recueilli 100 à 110 cm<sup>3</sup> en C. 200  $\gamma$ F- sont complètement distillés dans ces conditions (\*).

### 3) Colorimétrie.

#### Réactifs :

a) Solution étalon de fluorure (100  $\gamma$ F-/cm<sup>3</sup>) : diluer à 1 litre 0,221 g NaF séché à l'étuve à poids constant.

b) Solution de zirconium : dissoudre dans un ballon de 1 litre 0,865 g de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  dans 50cm<sup>3</sup> HCl ou HBr, ajouter 0,5g de gomme arabique, amener au voisinage du trait, ajuster au besoin le pH aux environs de 1, diluer au litre. Cette solution devra être préparée au moins 48 heures avant l'utilisation.

c) Solution d'alizarine S : dissoudre 4 g d'alizarine S commerciale dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau, filtrer sur papier durci en répétant au besoin la filtration des portions initiales jusqu'à limpidité parfaite.

d) Solution HCl-gomme arabique : diluer 0,5 g de gomme arabique dans 500 cm<sup>3</sup> HCl environ 5 N ; filtrer sur papier durci.

#### Dosage : (valable pour moins de 200 $\gamma$ F-)

##### 1) Cas du distillat :

Ajouter successivement dans la fiole contenant le distillat 1 cm<sup>3</sup> HCl (solution d), puis 1 cm<sup>3</sup> de la solution de zirconium, enfin la quantité requise (environ 0,3 cm<sup>3</sup>) d'alizarine S ; ajuster à 125 cm<sup>3</sup>. Faire la colorimétrie à 5.500 Å, 60 à 70 minutes après mélange.

##### 2) Autres cas :

Tenir compte des indications données page 3 concernant l'influence des ions étrangers. Un volume final de 25 cm<sup>3</sup> convient ordinairement. Après acidification par 1 cm<sup>3</sup> HCl (solution d) diluer à 20 cm<sup>3</sup> environ, et continuer comme ci-dessus.

---

(\*) Il est très important d'éviter les distillations d'acide sulfurique.

## V. DOSAGE DE L'ION FLUOR DANS LE FLUORURE URANEUX.

Le sel est mis en solution par action simultanée de carbonate de sodium et d'eau oxygénée. En raison des faibles quantités d'ion uranyle et de chlorure de sodium présentes (moins de 1 mg et 0,5 mg respectivement) le mode opératoire de colorimétrie décrit ci-dessus est applicable.

Des valeurs numériques utilisées pour l'établissement de la courbe d'étalonnage sont rassemblées dans le tableau III. Ils ont été obtenus en présence de 0,8 mg d'uranium et 2 mg de chlorure de sodium.

TABLEAU III.

$\delta F$ - mis	D.O. $10^3$		
98	710	710	712
194	434	438	
294	224	232	

### Mode opératoire :

Réactifs : En plus des solutions énumérées p. 7, il faut :

- e)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  (ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) solide
- f)  $\text{HCl}$  (N)
- g)  $\text{H}_2\text{O}_2$  110 vol.

Dosage : Placer dans un becher ou un erlenmeyer 1,00 g de fluorure uraneux et 10 g de carbonate de sodium. Ajouter 25  $\text{cm}^3$  d'eau et 2  $\text{cm}^3$  d'eau oxygénée (ou davantage si c'est nécessaire). Faire bouillir une dizaine de minutes. Laisser décanter et verser la solution dans une fiole jaugée à 1 litre. Au cas où il resterait un résidu solide, ajouter 0,5 g de carbonate, quelques  $\text{cm}^3$  d'eau et quelques gouttes d'eau oxygénée et faire bouillir. Rassembler dans la fiole solutions et eaux de rinçage. Ajouter 70  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique normal (solution f) (\*) et diluer au trait. Agiter et laisser reposer 10 minutes. Prélever alors 1  $\text{cm}^3$  de la solution, la verser dans une fiole de 25  $\text{cm}^3$ , ajouter en ajoutant 1  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique (solution d) 15  $\text{cm}^3$  d'eau, 2  $\text{cm}^3$  de solution de sel de zirconium, 1  $\text{cm}^3$  d'alizarine S et amener le volume à 25  $\text{cm}^3$ . Mesurer 60 à 70 minutes après mélange, la densité optique à 5.500 Å.

---

(\*) Une éventuelle précipitation de peroxyde d'uranium n'est pas gênante.

## A N N E X E.

### ESSAIS DE DOSAGE DIRECT DE L'ION FLUOR EN PRESENCE D'ION URANYLE.

En présence de sels d'uranyle, la sensibilité du dosage décroît notablement, et sa reproductibilité devient franchement mauvaise (existence de complexes entre les ions uranyle et fluor (fig. 8). Sur la figure 7, (A) représente la courbe de dosage obtenue en absence d'uranium ; en présence de 0,1 mg d'uranium hexavalent, les points expérimentaux sont venus se placer dans la zone BB.

Si la quantité d'uranium présente est constante à  $\pm 10\%$  près, sans dépasser 0,1 g, il est possible d'obtenir des résultats concordants en complexant l'ion uranyle par le thiocyanate (fig. 7, droite C) (\*). Mais le pH doit être contrôlé plus exactement qu'en absence d'uranium : une incertitude de  $\pm 0,05$  pH entraîne une erreur allant jusqu'à  $\pm 15\%$  F-. (fig. 8)

Des quantités de fer ferrique (\*\*\*) supérieures à 20  $\%$  devaient être réduites préalablement au dosage par exemple par le chlorhydrate d'hydrazine. Mais la D.O. est influencée à la fois par l'excès de réducteur et par la variation d'acidité résultant de son oxydation partielle. Ces difficultés réunies nous ont fait préférer la séparation du fluorure préalablement à son dosage.

Pour ce dosage direct, la dissolution du métal par le brome sous eau de brome à froid s'est avérée très convenable. L'excès de brome est éliminé par un léger chauffage (sans ébullition) et le restant par action du chlorhydrate d'hydrazine.

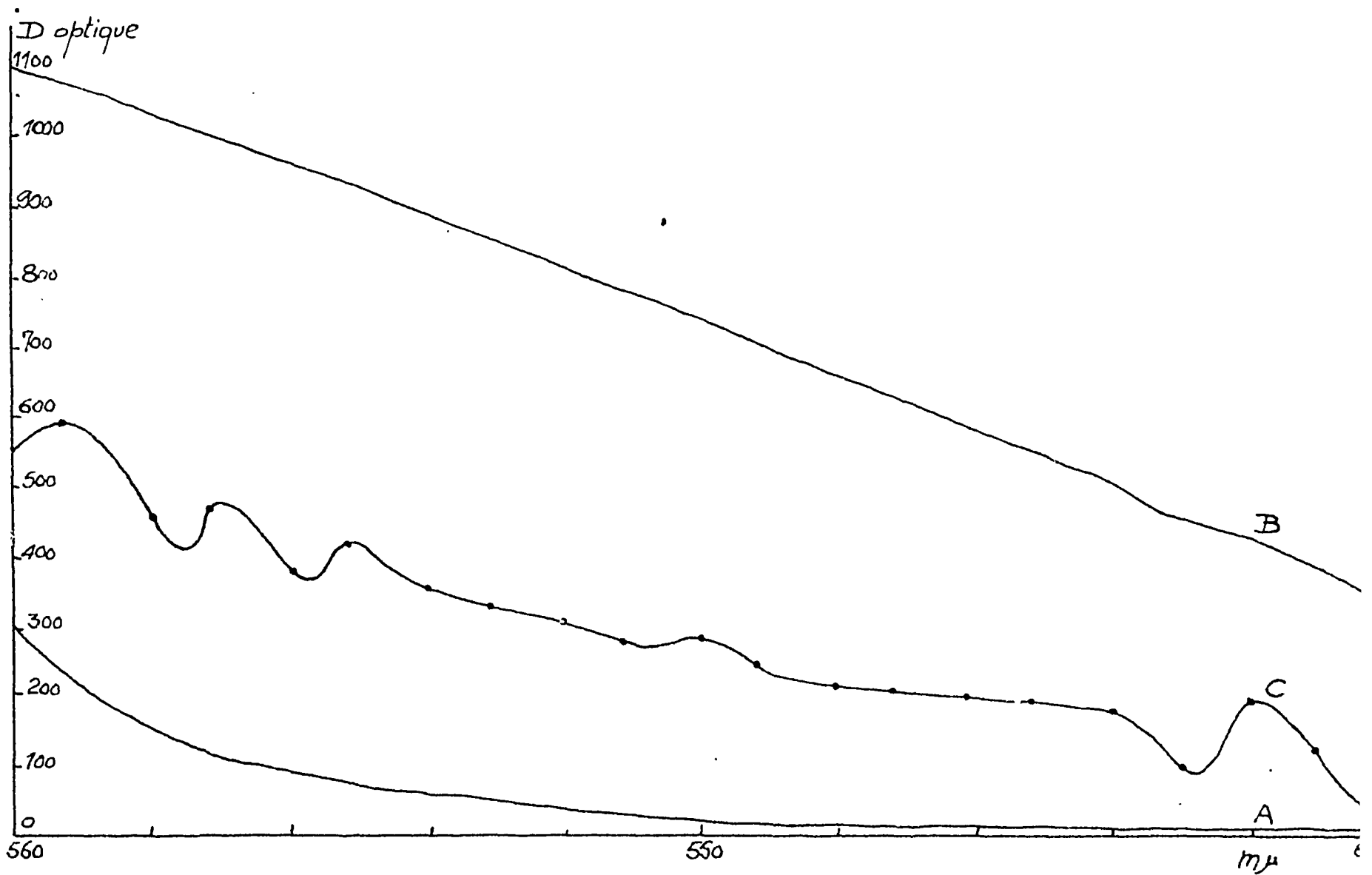
---

(\*) Par addition de quantités croissantes de thiocyanate, la sensibilité commence par croître, pour devenir ensuite invariable. Avec 0,1 g d'uranium hexavalent et un volume final de 25 cm<sup>3</sup>, la constance est atteinte pour 0,75 g. et se maintient jusqu'à 1,5 g de thiocyanate.

(\*\*) Nous avons à doser l'ion fluor dans l'uranium impur.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DE BOER J.H., Rec.Trav.chim. P.B. 1925, 44, I071-I076
- (2) DE BOER J.H., BASART J., Z.anorg.Chem. Dtsch. 1926, 152, 213-220
- (3) Bibliographie générale, voir WELCHER F.J. Organic analytical reagents Van Nostrand, New-York - 1948, T IV, p. 427-459.
- (4) SHVEDOW V.P., Zavods.Lab. SSSR. 1939, 2-3, 22-25  
WELCHER F.J., loc. cit. p. 437
- (5) WALKER O.J., FINLAY G.R., Canad.J.Res. Sect.B 1940, 18, 151-159
- (6) CHURCHILL H.V., Ind.engng.Chem.anal.ed. USA 1945, 17, 720
- (7) HUCKABAY W.B., WELCH E.T., MELTER A.V., Anal.Chem. USA 1947, 19, 154.



Absorption du complexe Zr; Alizarine S avec 1,5mg Alizarine S à 25<sup>cc</sup>

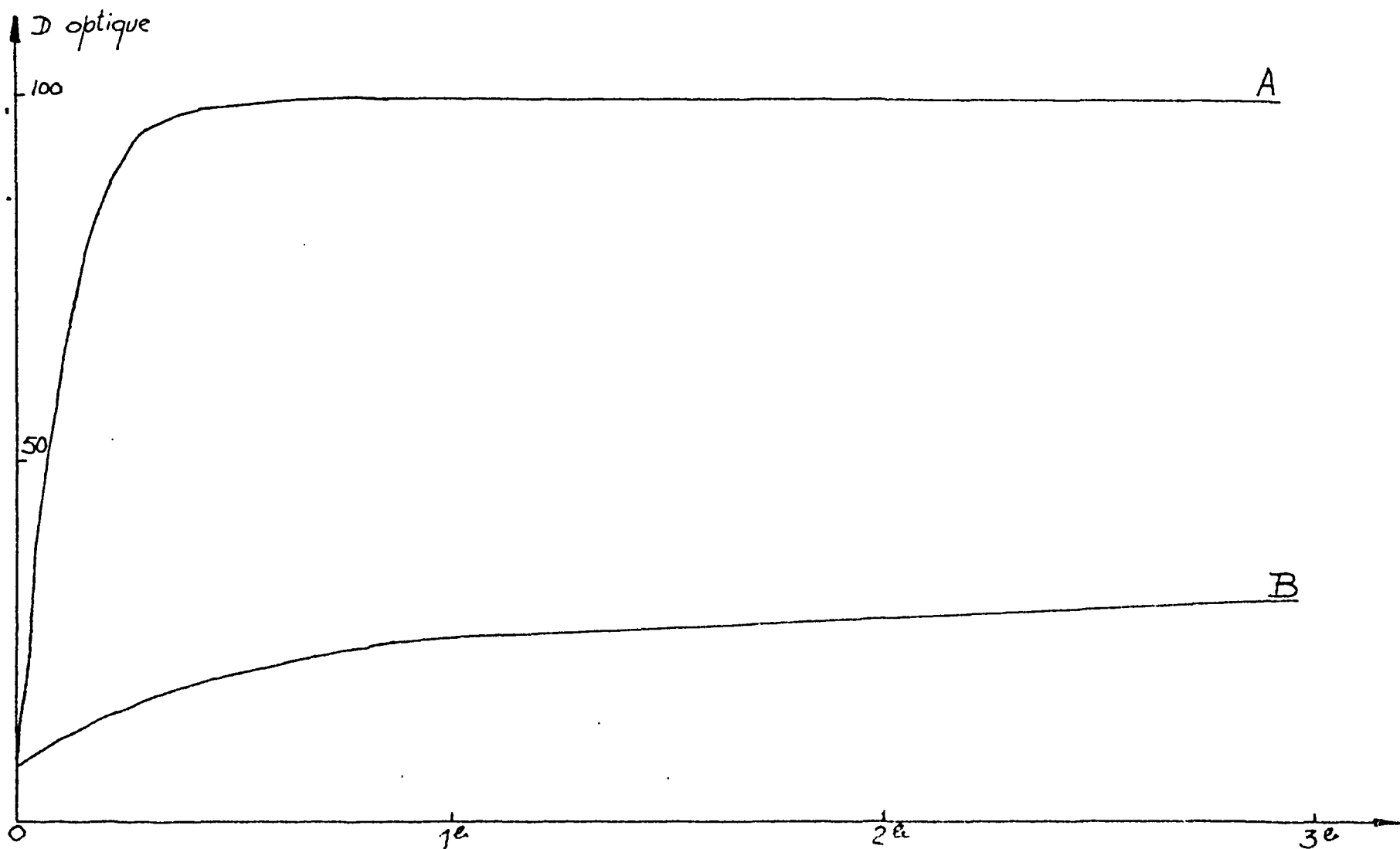
A Blanc d'alizarine

B +350γ Zr

C +350γ Zr + 1g SO<sub>4</sub>UO<sub>2</sub>

pour B et C, travail effectué 5mμ par 5mμ

Fig 1

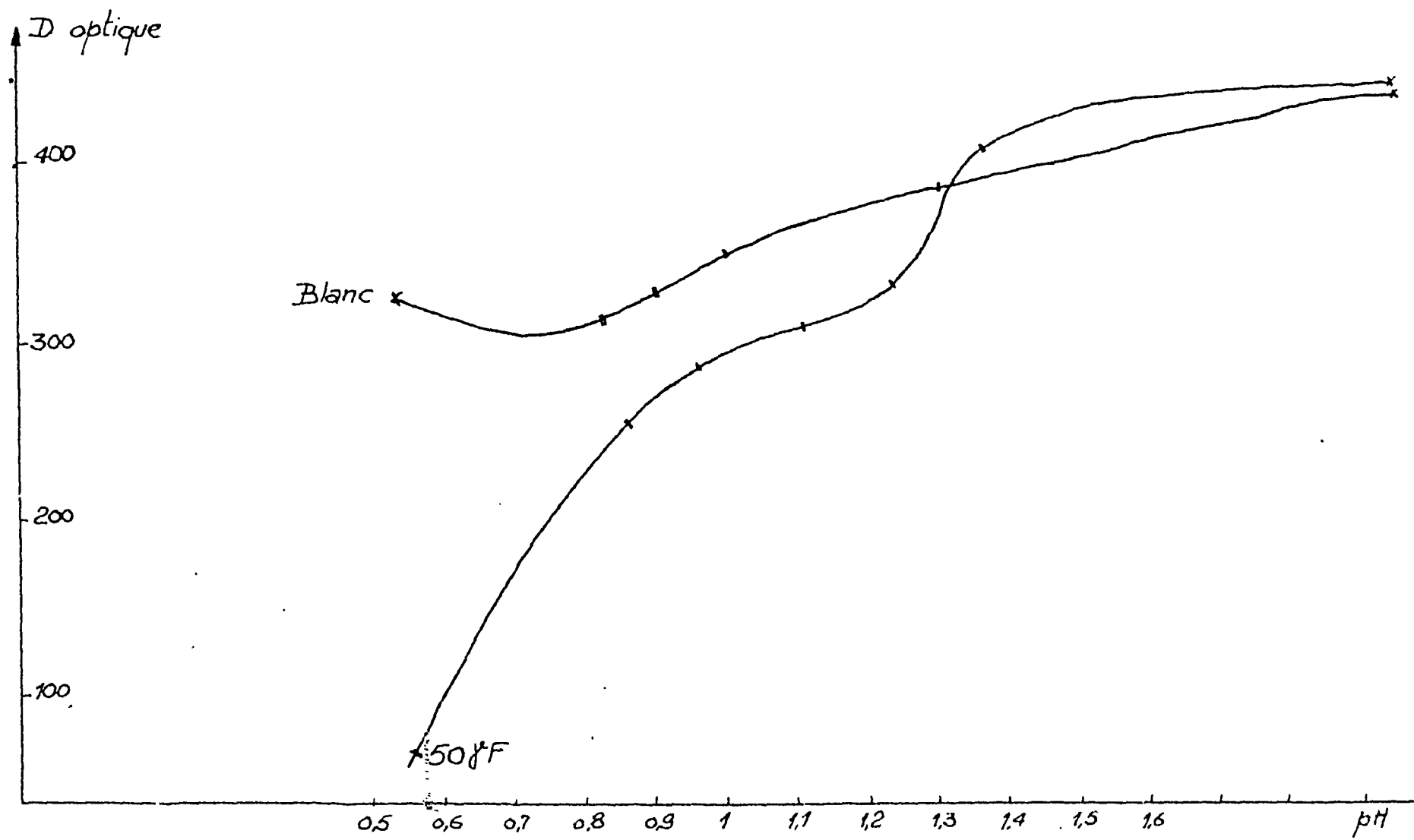


Variation des densités optiques en fonction du temps

A 70  $\mu$  Zr 300  $\mu$  Alizarine S } Vol. 25<sup>cc</sup> pH voisin de 1  
 B 70  $\mu$  Zr + 100  $\mu$  F + 300  $\mu$  Aliz. S }

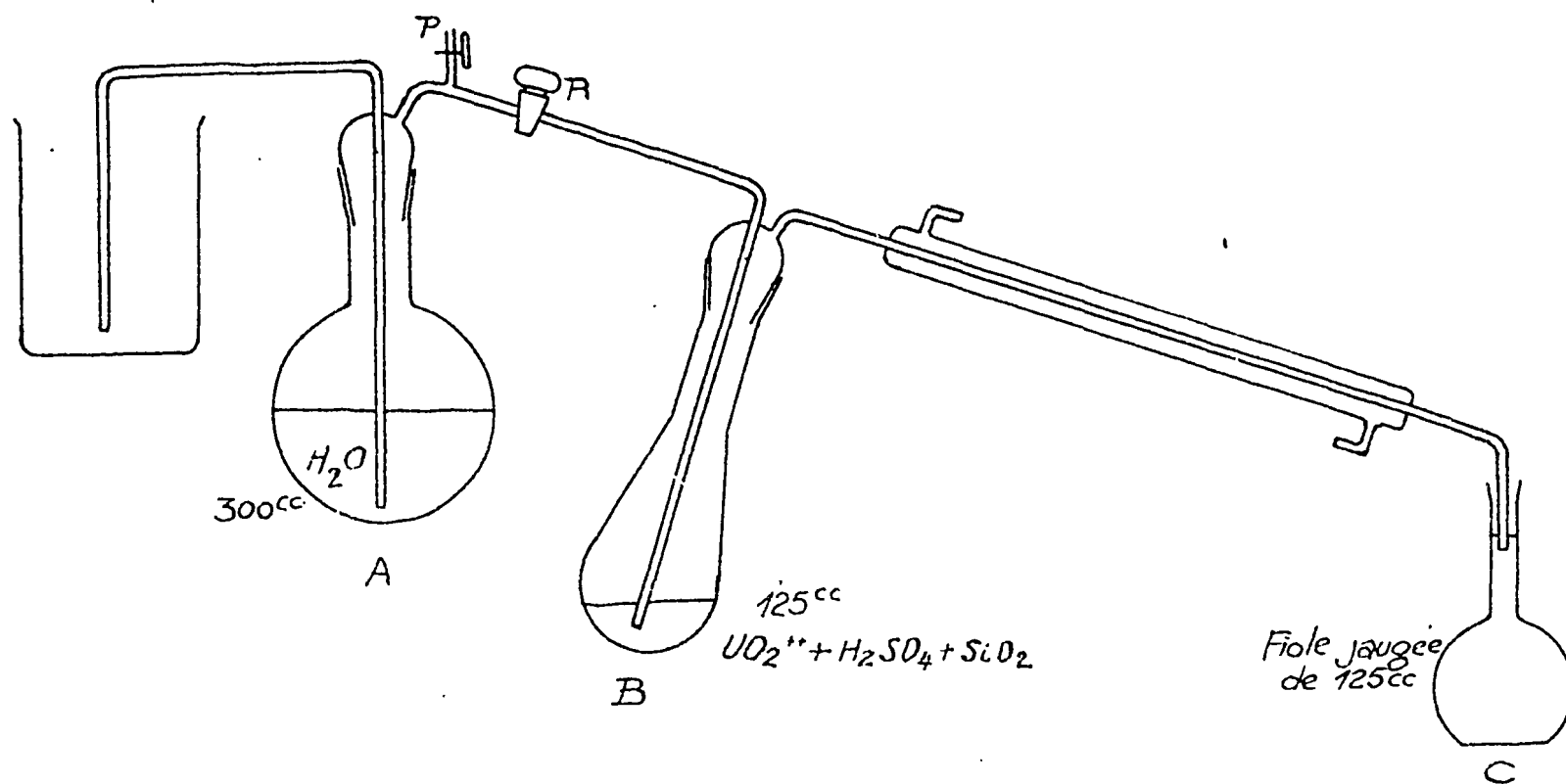
Aucun point n'est aberrant de plus de 2 en densité optique expérimentale

Fig 2



Etude en fonction du pH (sans uranium)  
avec 4mg gélatine

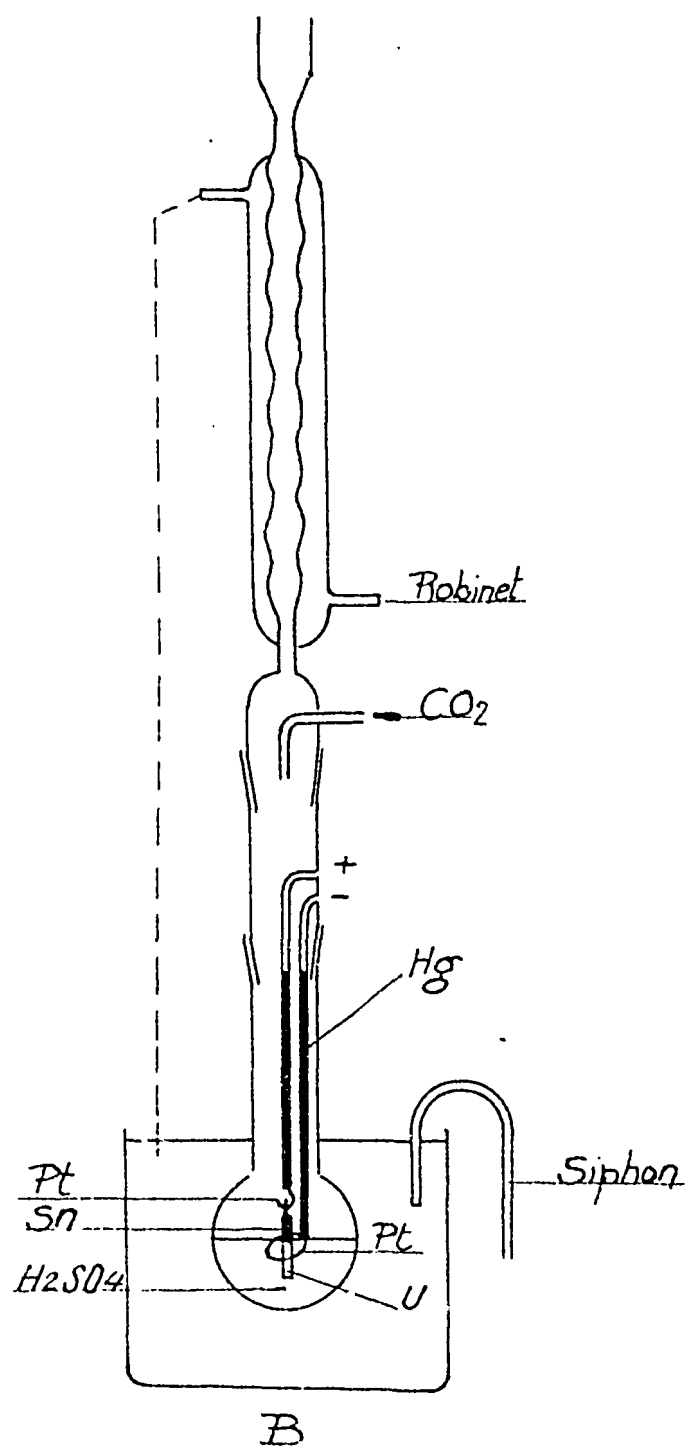
Fig 3



Appareil à distiller  $H_2SiF_6$

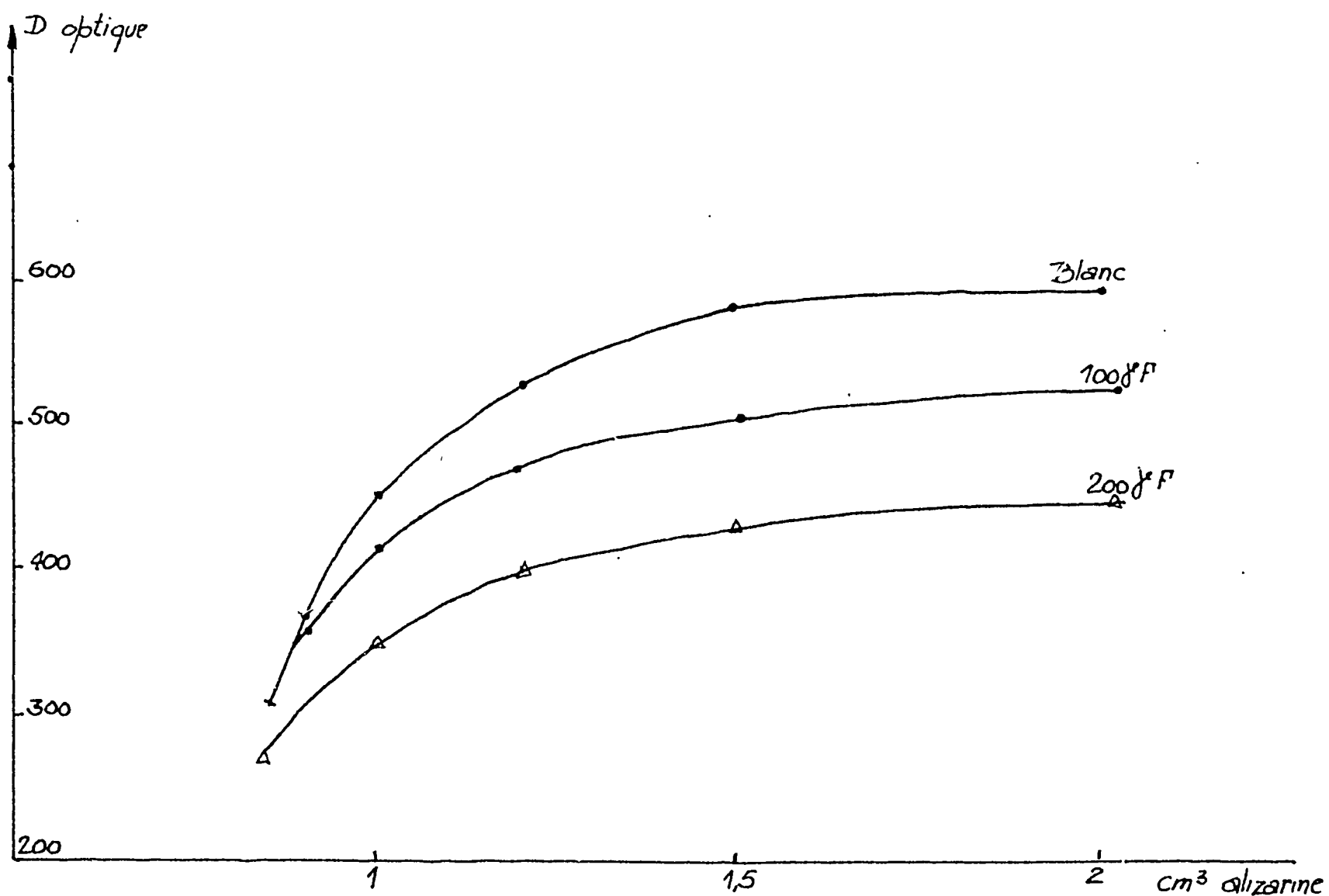
Fig 4





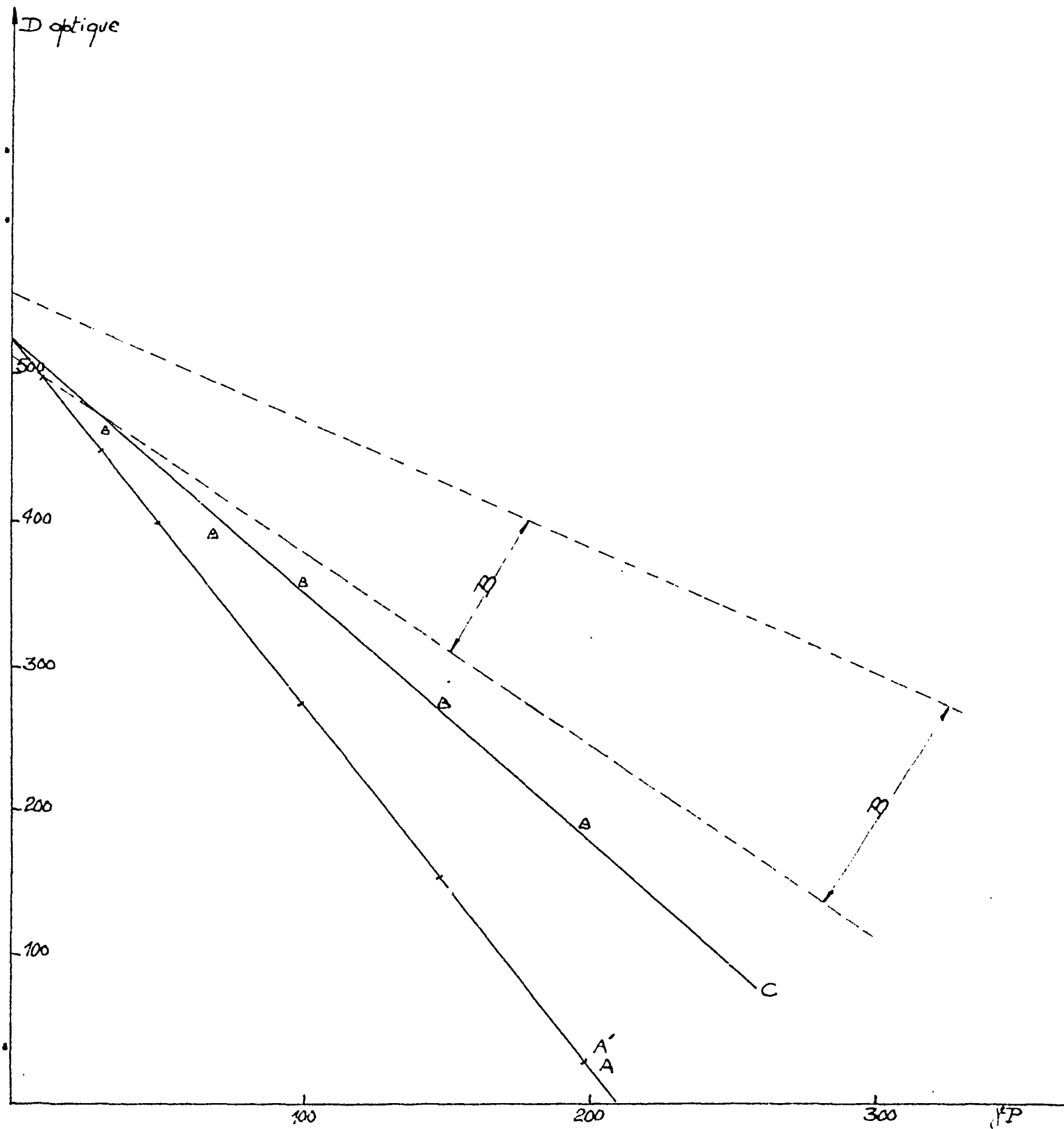
Appareillage de dissolution  
de l'uranium

Fig 5



Variation du dosage avec la quantité  
d'une alizarine S technique à 8g/l filtrée  
1500 μ Zr, dilution à 125 cm³

Fig 6

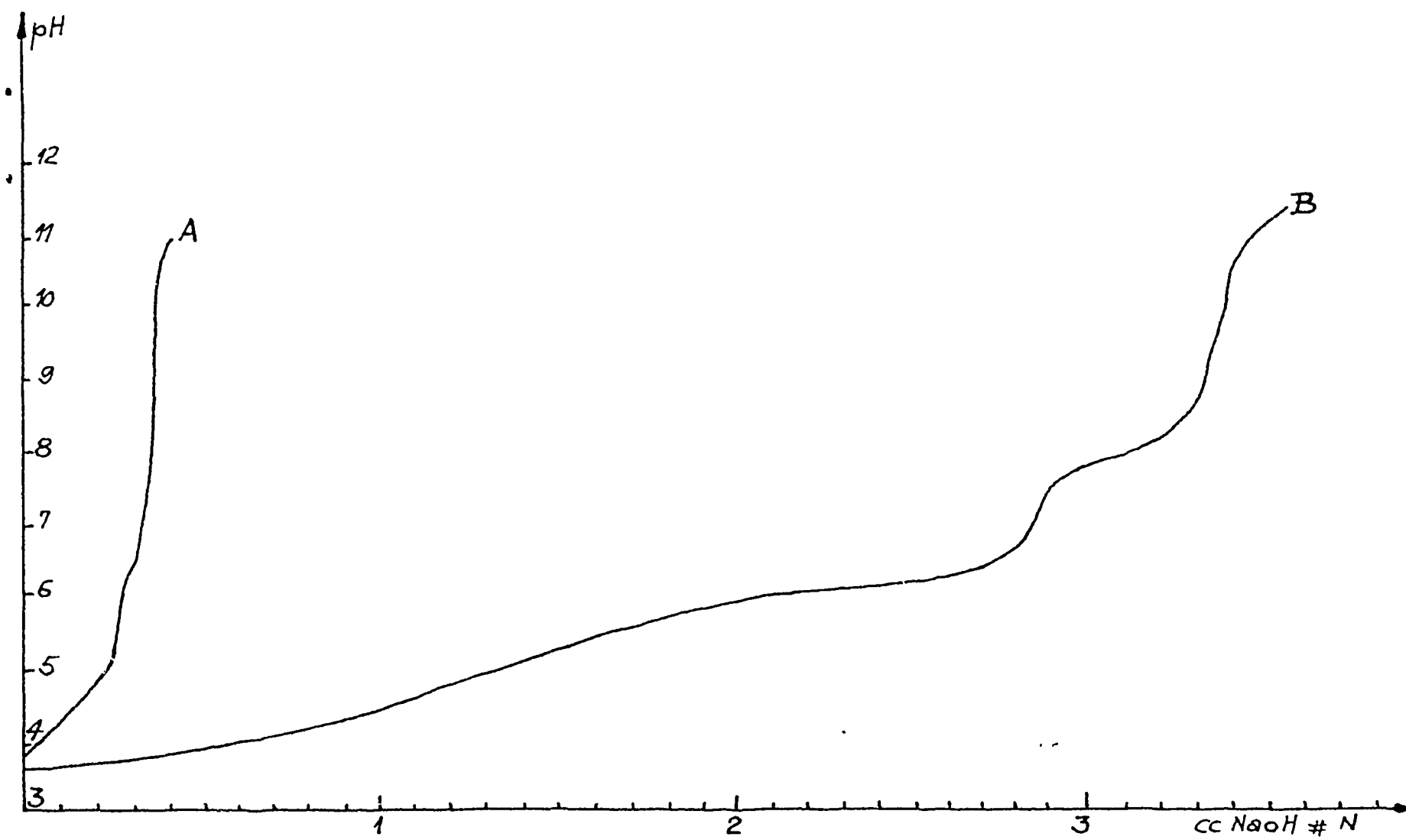


350 $\mu$  Zr  
 1.5mg Alizarine S } à 25 $^{\circ}$ C

Courbes de dosage  
 A Normale  
 B +0,1g U ( $UO_2Br_2$ )  
 C +0,1g U +0,75g KSCN } à pH constant très voisin de 1

A = A' + 0,1g U + 0,75g KSCN + 4mg  $NH_2NH_2$  Hcl (Diminution de pH)  
 Zone BB: Limite de variation: en présence de 0,1g U ( $UO_2Br_2$ )

Fig 7



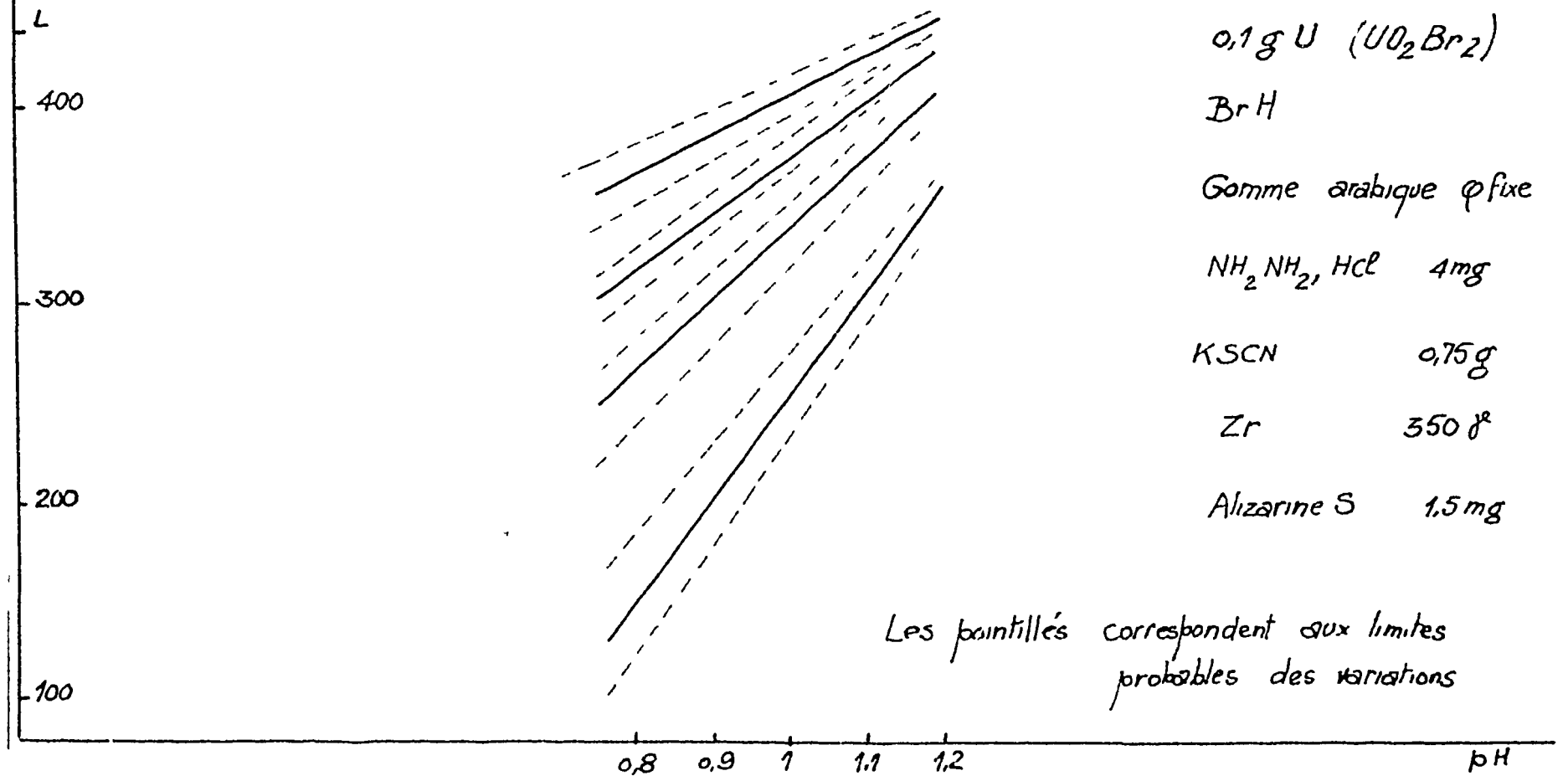
Potentiométrie de 0,1g  $UO_2Cl_2$  par NaOH # N

A sans KF

B en présence de 0,5g KF

Fig 8

D optique



Etude en fonction du pH en présence d'uranium.

Fig 9