

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

CEA - R - 3760

3.2

DOSAGE DU FER, DU NICKEL ET DU CHROME  
DANS LES REGLETTES  
DE SIMULATION DE MASURCA

*par*

*Michèle BRIGAUDEAU, Simone PIERDET*

DIRECTION DES MATERIAUX

ET DES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

Rapport CEA - R - 3760

CEA-R-3760 - BRIGAUDEAU Michèle, PIERDET Simone

DOSAGE DU FER, DU NICKEL ET DU CHROME DANS  
LES REGLETTES DE SIMULATION DE MASURCA

Sommaire. - Un mode opératoire a été mis au point pour déterminer la teneur en fer, nickel et chrome des réglettes d'oxydes frittés ternaires destinées à la simulation des éléments de structure dans le réacteur MASURCA.

Au cours de ce travail, nous avons calculé la constante conditionnelle du complexe Fe-EDTA en tampon formique et celle du complexe Ni-EDTA en tampon ammoniacal. De ces deux valeurs il apparaît qu'il n'est pas possible d'effectuer le dosage du fer et du nickel par une solution titrée d'EDTA quand ces deux éléments sont en présence l'un de l'autre.

C'est pourquoi, dans ce cas, on procède à une sépara-

./.

---

CEA-R-3760 - BRIGAUDEAU Michèle, PIERDET Simone

DETERMINATION OF IRON, NICKEL AND CHROMIUM  
IN THE MASURCA SIMULATION RODS

Summary. - A method has been developed for determining the iron, nickel and chromium content of sintered ternary oxide rods designed to simulate structural elements in the reactor MASURCA.

During this work a calculation was made of the conditional constant of the Fe-EDTA complex in a formic buffer solution, and of that of the Ni-EDTA complex in an ammoniacal buffer. From these two values it appears that it is not possible to carry out the iron and nickel determinations with a standard EDTA solution when these two elements are present simultaneously.

That is the reason for which, in this case, a separa-

./.

---

tion Fe-Ni en milieu HCl 8 N à l'aide d'une résine échangeuse d'anions.

On dose ensuite chacun de ces éléments par titricolorimétrie. Le chrome est déterminé par la même technique sans séparation préalable.

La reproductibilité de la méthode a été calculée pour chacun des trois éléments.

La précision relative est de :

- 0,58 pour cent pour le fer
- 1,41 pour cent pour le nickel
- 0,39 pour cent pour le chrome.

1969

47 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

---

tion of the Fe and Ni is carried out in 8 N HCl solution on an anion exchange resin.

Each element is then dosed by titricolorimetry. Chromium is determined by the same technique without prior separation.

The reproducibility of the method has been calculated for each of the three elements.

The relative accuracy is :

- 0,58 per cent for the iron
- 1,41 per cent for the nickel
- 0,39 per cent for the chromium.

1969

47 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

A partir de 1968, les rapports CEA sont classés selon les catégories qui figurent dans le plan de classification ci-dessous et peuvent être obtenus soit en collections complètes, soit en collections partielles d'après ces catégories.

Ceux de nos correspondants qui reçoivent systématiquement nos rapports à titre d'échange, et qui sont intéressés par cette diffusion sélective, sont priés de se reporter à la lettre circulaire CENS/DOC/67/4690 du 20 décembre 1967 que nous leur avons adressée, et qui précise les conditions de diffusion.

A cette occasion nous rappelons que les rapports CEA sont également vendus au numéro par la Direction de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, Paris 7<sup>e</sup>.

## PLAN DE CLASSIFICATION

- |   |  |
|---|--|
| <b>1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES ISOTOPES ET DES RAYONNEMENTS</b> | <b>8. PHYSIQUE</b>   |
|   | 8. 1 Accélérateurs   |
|   | 8. 2 Electricité, électronique, détection des rayonnements                   |
|   | 8. 3 Physique des plasmas  |
|   | 8. 4 Physique des états condensés de la matière                              |
|   | 8. 5 Physique corpusculaire à haute énergie                                  |
|   | 8. 6 Physique nucléaire  |
|   | 8. 7 Electronique quantique, lasers  |
| <b>2. BIOLOGIE ET MEDECINE</b>  | <b>9. PHYSIQUE THEORIQUE ET MATHEMATIQUES</b>                                |
| 2. 1 Biologie générale  |  |
| 2. 2 Indicateurs nucléaires en biologie                               |  |
| 2. 3 Médecine du travail  |  |
| 2. 4 Radiobiologie et Radioagronomie                                  |  |
| 2. 5 Utilisation des techniques nucléaires en médecine                |  |
| <b>3. CHIMIE</b>  | <b>10. PROTECTION ET CONTROLE DES RAYONNEMENTS. TRAITEMENT DES EFFLUENTS</b> |
| 3. 1 Chimie générale  | 10. 1 Protection sanitaire   |
| 3. 2 Chimie analytique  | 10. 2 Contrôle des rayonnements  |
| 3. 3 Procédés de séparation   | 10. 3 Traitement des effluents   |
| 3. 4 Radiochimie  |  |
| <b>4. ETUDES DU DOMAINE DE L'ESPACE</b>                               | <b>11. SEPARATION DES ISOTOPES</b>   |
| <b>5. GEOPHYSIQUE, GEOLOGIE, MINERALOGIE ET METEOROLOGIE</b>          | <b>12. TECHNIQUES</b>  |
| <b>6. METAUX, CERAMIQUES ET AUTRES MATERIAUX</b>                      | 12. 1 Mécanique des fluides - Techniques du vide                             |
| 6. 1 Fabrication, propriétés et structure des matériaux               | 12. 2 Techniques des températures extrêmes                                   |
| 6. 2 Effets des rayonnements sur les matériaux                        | 12. 3 Mécanique et outillage   |
| 6. 3 Corrosion  |  |
| <b>7. NEUTRONIQUE, PHYSIQUE ET TECHNOLOGIE DES REACTEURS</b>          | <b>13. UTILISATION ET DEVELOPPEMENT DE L'ENERGIE ATOMIQUE</b>                |
| 7. 1 Neutronique et physique des réacteurs                            | 13. 1 Centres d'études nucléaires, laboratoires et usines                    |
| 7. 2 Refroidissement, protection, contrôle et sécurité                | 13. 2 Divers (documentation, administration, législation, etc...)            |
| 7. 3 Matériaux de structure et éléments classiques des réacteurs      | <b>14. ETUDES ECONOMIQUES ET PROGRAMMES</b>                                  |

- Rapport CEA-R-3760 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses  
Direction des Matériaux et des Combustibles Nucléaires  
Département de Chimie  
Services d'Etudes Chimiques et d'Analyse  
Service d'Etudes Analytiques  
Section de Chimie Analytique du Plutonium et d'Electroanalyse

DOSAGE DU FER, DU NICKEL ET DU CHROME  
DANS LES REGLETTES DE SIMULATION DE MASURCA

par

Michèle BRIGAUDEAU, Simone PIERDET

- Mars 1969 -

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII<sup>e</sup>.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII<sup>e</sup>.

## TABLE des MATIERES

---

	Page
1 - INTRODUCTION	1
2 - DOSAGE VOLUMETRIQUE DU FER	3
2-1 Influence du chrome (VI)	9
2-2 Influence du chrome (III)	9
2-3 Influence du nickel	10
3 - DOSAGE VOLUMETRIQUE DU CHROME	11
3-1 Influence du fer et du nickel	13
4 - DOSAGE VOLUMETRIQUE DU NICKEL	14
4-1 Influence du fer	16
4-2 Influence du chrome(VI)	17
4-3 Influence du chrome (III)	18
5 - SEPARATION FER-NICKEL	20
6 - CONCLUSION	22
7 - MODE OPERATOIRE	23
8 - ANNEXE	30
8-1 Etude de la répartition des espèces de Cr(VI) en fonction du pH	30
8-2 Calcul du produit de solubilité conditionnel du fer à pH 10 , en présence d <sup>1</sup> EDTA	32
9 - BIBLIOGRAPHIE	35

DOSAGE DU FER, DU NICKEL ET DU CHROME  
DANS LES REGLETTES  
DE SIMULATION DE MASURCA

1 - INTRODUCTION

---

La simulation dans MASURCA des aciers de structure de nuance 304 L (18/10) est obtenue à l'aide de règles résultant du frittage à haute température, d'un mélange d'oxydes de fer, de nickel et de chrome.

Le problème posé est la détermination de la composition de ces règles qui doit être la plus proche possible de la composition théorique suivante exprimée relativement au poids total d'oxyde.

- Fer .....	50,94 %
- Chrome .....	12,73 %
- Nickel .....	7,07 %
- Oxygène .....	29,26 %

Pour cela il nous a été demandé de mettre au point une technique d'analyse qui fournisse une précision inférieure ou égale à un pour cent en valeur relative.

Après une étude théorique des conditions de dosage volumétrique du fer, du chrome et du nickel (le détail est donné dans le chapitre suivant), nous avons été conduit, après la mise en solution de l'échantillon, à envisager une méthode d'analyse qui se décompose de la façon suivante :

- Titration colorimétrique directe du Cr(VI) par une solution titrée de Fe(II).
- Séparation du fer et du nickel avant leur dosage respectif par une solution titrée d'EDTA.

Les études entreprises pour la mise au point des conditions de frittage, les renseignements fournis par de nombreuses micrographies, la vérification de l'homogénéité d'une règlette, ont montré qu'une prise d'essai de 200 mg était représentative du lot de règlettes à contrôler. Ce poids d'échantillon permet la mise en oeuvre d'analyses volumétriques susceptibles de fournir la reproductibilité souhaitée.

Par ailleurs des contrôles ont pu être faits sur la teneur en oxygène. Les échantillons sont soumis à une fusion réductrice sous vide. L'oxyde de carbone formé est analysé par spectrophotométrie dans l'IR.

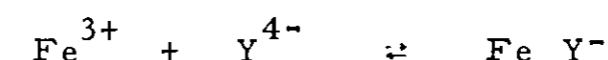
L'analyse chimique complète d'un échantillon par cette méthode est longue, nécessite une grande expérience professionnelle et par conséquent semble difficile à mettre en oeuvre pour le contrôle de routine d'un grand nombre de règlettes. Toutefois, elle présente un grand intérêt pour l'étalonnage d'une méthode instrumentale plus adaptée aux traitements d'un grand nombre d'échantillons.

## 2 - DOSAGE VOLUMETRIQUE DU FER

---

Le principe du dosage est un titrage colorimétrique du fer, en milieu tampon formique, par une solution titrée d'EDTA. (Y')

La réaction :



est caractérisée par la constante :

$$K = \frac{|\text{Fe}^{3+}| |\text{Y}^{4-}|}{|\text{Fe Y}^-|} = 10^{-25,1} \text{ mole l}^{-1} \quad [1]$$

mais l'existence des espèces  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{4-}$ ,  $\text{Fe Y}^-$  dépend du pH ; c'est pourquoi on préfère caractériser l'équilibre global de complexation par :



avec

$$K^{\text{f}} = \frac{|\text{Fe}^{\text{f}}| |\text{Y}^{\text{f}}|}{|\text{Fe Y}^{\text{f}}|}$$

$\text{Fe}^{\text{f}}$ ,  $\text{Y}^{\text{f}}$ ,  $\text{FeY}^{\text{f}}$  représentent les différentes espèces du fer, de l'EDTA et du complexe Fe-EDTA en solution.

$K^{\text{f}}$  est appelée constante conditionnelle ; elle tient compte de la composition de la solution du dosage. On relie  $K^{\text{f}}$  à  $K$  par la relation :

$$K^{\text{f}} = K \frac{|\text{Fe}^{\text{f}}|}{|\text{Fe}^{3+}|} \times \frac{|\text{Y}^{\text{f}}|}{|\text{Y}^{4-}|} \times \frac{|\text{Fe Y}^-|}{|\text{Fe Y}^{\text{f}}|}$$

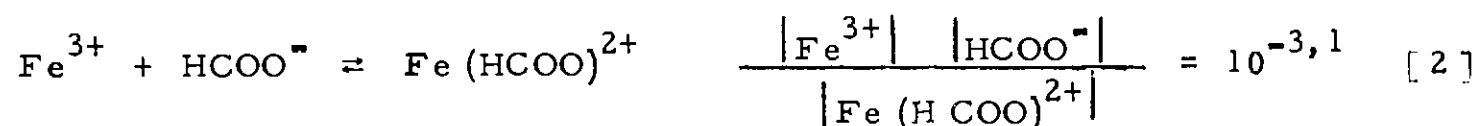
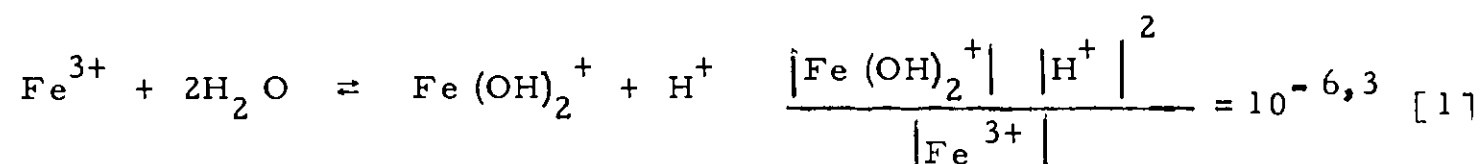
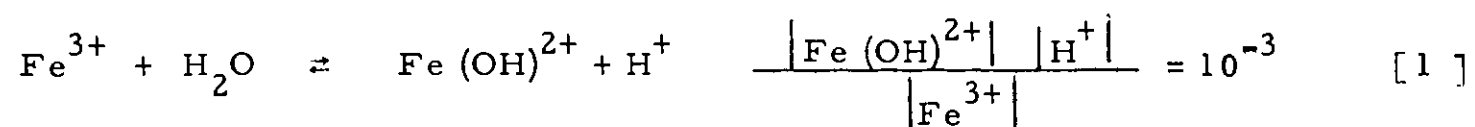
Il est nécessaire de déterminer la valeur numérique de cette constante. Pour cela nous allons calculer successivement les termes,  $\frac{|\text{Fe}^{\text{f}}|}{|\text{Fe}^{3+}|}$ ,  $\frac{|\text{Y}^{\text{f}}|}{|\text{Y}^{4-}|}$ ,  $\frac{|\text{Fe Y}^-|}{|\text{FeY}^{\text{f}}|}$

a) Calcul du terme  $\frac{|\text{Fe}^{\bullet}|}{|\text{Fe}^{3+}|}$

La répartition des espèces de Fe(III), dépend des réactions entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{HCOO}^-$ . Pour rappeler ces interférences on notera par  $\alpha_{\text{Fe}(\text{OH}, \text{HCOO})}$  le rapport  $\frac{|\text{Fe}^{\bullet}|}{|\text{Fe}^{3+}|}$ .

Le fer existe en tampon formique sous forme  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  et sous forme de complexe formiate  $\text{Fe}(\text{HCOO})^{2+}$ . Dans la littérature [ 2 ] il n'est pas mentionné de complexe  $\text{Fe}(\text{HCOO})_2^+$ . De plus, nous faisons l'hypothèse que la concentration des complexes polynucléaires de la forme  $\text{Fe}_n(\text{OH})_m^{(m-3n)}$  est négligeable.

Les équilibres qui font intervenir ces espèces sont les suivants :



La quantité totale de fer en solution autre que le complexe Fe-EDTA est exprimée par :

$$|\text{Fe}^{\bullet}| = |\text{Fe}^{3+}| + |\text{Fe}(\text{OH})^{2+}| + |\text{Fe}(\text{OH})_2^+| + |\text{Fe}(\text{HCOO})^{2+}|$$

En remplaçant dans l'équation du bilan chacun des termes par son expression tirée des constantes d'équilibre il vient :

$$|\text{Fe}^{\bullet}| = |\text{Fe}^{3+}| + |\text{Fe}^{3+}| \frac{10^{-3}}{|\text{H}^+|} + |\text{Fe}^{3+}| \frac{10^{-6,3}}{|\text{H}^+|^2} + \frac{|\text{Fe}^{3+}| |\text{HCOO}^-|}{10^{-3,1}}$$

d'où :

$$\frac{|\text{Fe}^{\bullet}|}{|\text{Fe}^{3+}|} = 1 + \frac{10^{-3}}{|\text{H}^+|} + \frac{10^{-6,3}}{|\text{H}^+|^2} + \frac{|\text{HCOO}^-|}{10^{-3,1}}$$

Si l'on se place dans des conditions telles que la concentration du fer en solution soit faible par rapport à la concentration du tampon formique, on peut admettre que la quantité de formiate de fer formé est faible et ne modifie pas la valeur de la concentration de l'ion formiate.

En conséquence, on peut écrire :

$$|\text{HCOOH}| + |\text{HCOO}^-| = C_T$$

où  $C_T$  est la concentration totale du tampon.

En tenant compte de la constante d'acidité de l'acide formique

soit :

$$\frac{|\text{HCOO}^-| |\text{H}^+|}{|\text{HCOOH}|} = 10^{-3,8}$$

il vient :

$$|\text{HCOO}^-| \left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|}{10^{-3,8}} \right] = C_T$$

d'où :

$$|\text{HCOO}^-| = \frac{C_T}{1 + \frac{|\text{H}^+|}{10^{-3,8}}}$$

En reportant ce terme dans l'expression de  $|\text{Fe}^{\bullet}|$  on a :

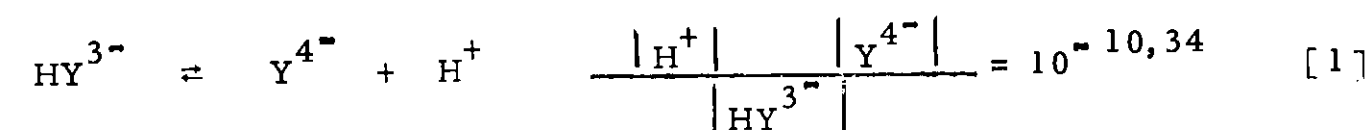
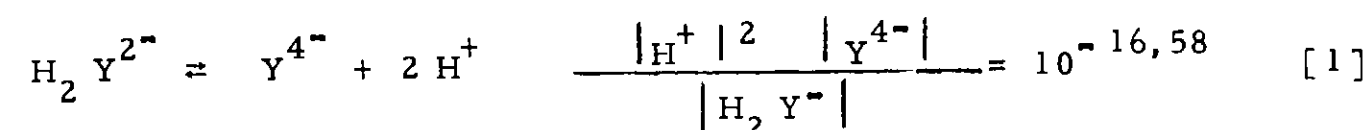
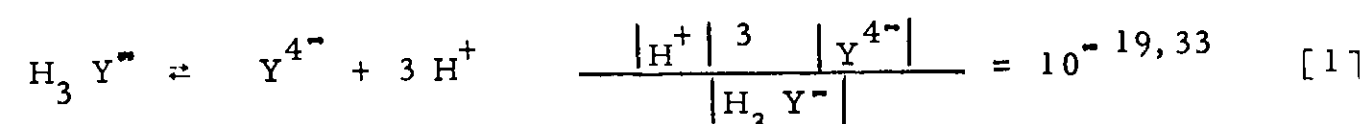
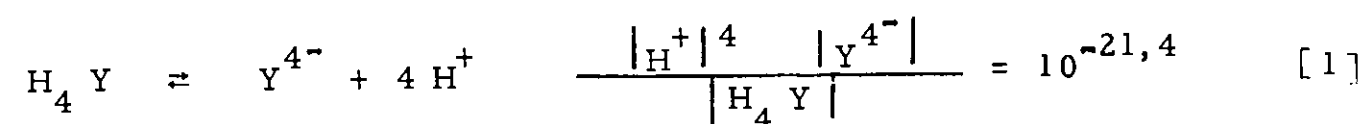
$$\alpha_{\text{Fe}(\text{OH}, \text{HCOO})} = \frac{|\text{Fe}^{\bullet}|}{|\text{Fe}^{3+}|} = 1 + \frac{10^{-3}}{|\text{H}^+|} + \frac{10^{-6,3}}{|\text{H}^+|^2} + \frac{C_T}{10^{-3,1} \left( 1 + \frac{|\text{H}^+|}{10^{-3,8}} \right)}$$



b) Calcul du terme  $\frac{|Y^*|}{|Y^{4-}|}$

La répartition des espèces de Y dépend des réactions entre les ions  $H^+$  et  $Y^{4-}$ . On notera par  $\alpha_{Y(H)}$ , le rapport  $\frac{|Y^*|}{|Y^{4-}|}$ .

L'EDTA existe en solution sous forme  $H_4Y$ ,  $H_3Y^-$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $HY^{3-}$ ,  $Y^{4-}$  suivant l'acidité de la solution. Les équilibres qui font intervenir ces espèces sont les suivants :



La quantité totale d'EDTA en solution autre que le complexe Fe-EDTA est exprimée par :

$$|Y^*| = |Y^{4-}| + |HY^{3-}| + |H_2Y^{2-}| + |H_3Y^-| + |H_4Y|$$

En remplaçant chacun des termes par leur valeur il vient :

$$|Y^*| = |Y^{4-}| \left[ 1 + \frac{|H^+|}{10^{-10,34}} + \frac{|H^+|^2}{10^{-16,58}} + \frac{|H^+|^3}{10^{-19,33}} + \frac{|H^+|^4}{10^{-21,4}} \right]$$

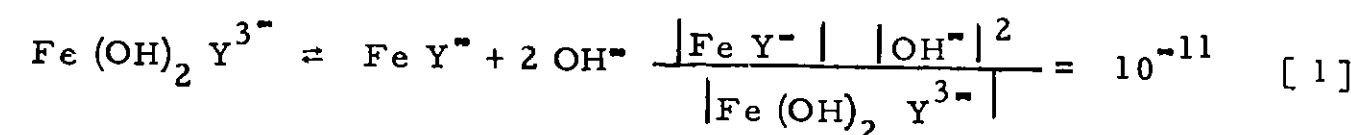
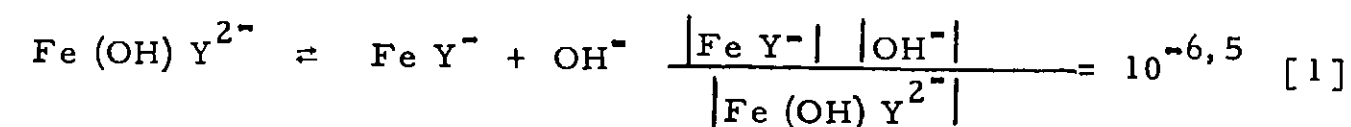
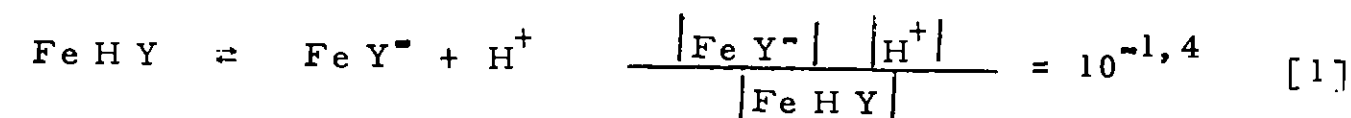
d'où :

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{|Y^*|}{|Y^{4-}|} = 1 + \frac{|H^+|}{10^{-10,34}} + \frac{|H^+|^2}{10^{-16,58}} + \frac{|H^+|^3}{10^{-19,33}} + \frac{|H^+|^4}{10^{-21,4}}$$

c) Calcul du terme  $\frac{|Fe Y^*|}{|Fe Y^-|}$

La répartition des espèces de Fe Y dépend des réactions entre les ions  $Fe Y^-$ ,  $H^+$  et  $OH^-$ . On notera par  $\alpha_{Fe Y(H,OH)}$  le rapport  $\frac{|Fe Y^*|}{|Fe Y^-|}$ .

Suivant l'acidité de la solution le complexe Fe Y existe sous forme  $Fe Y^-$ ,  $Fe H Y$ ,  $Fe OH Y^{2-}$ ,  $Fe (OH)_2 Y^{3-}$ . Les équilibres qui font intervenir ces espèces sont les suivants :



En conséquence :

$$|Fe Y^*| = |Fe Y^-| + |Fe (OH) Y^{2-}| + |Fe (OH)_2 Y^{3-}| + |Fe H Y|$$

En remplaçant chacun des termes par son expression tirée des constantes d'équilibre il vient :

$$\alpha_{Fe Y(H,OH)} = \frac{|Fe Y^*|}{|Fe Y^-|} = 1 + \frac{|H^+|}{10^{-1,4}} + \frac{10^{-7,5}}{|H^+|} + \frac{10^{-17}}{|H^+|^2}$$

d) Calcul de K\*

Avec les notations introduites, l'expression de la constante apparente K\* devient :

$$K^* = K \frac{\alpha_{Fe(OH, HCOO)} \alpha_{Y(H)}}{\alpha_{FeY(H, OH)}}$$

ou :

$$pK^* = pK - \log \alpha_{Fe(OH, HCOO)} - \log \alpha_{Y(H)} + \log \alpha_{FeY(H, OH)}$$

Pour calculer les valeurs des termes en  $\alpha$ , on donne au terme  $|H^+|$  la valeur  $10^{-3,8}$  et à  $C_T$  la valeur 1,5 M, d'où :

$pK^* = 13,1$
---------------

Pour une concentration initiale de fer égale à  $10^{-2,36}$  M on calcule à l'aide de cette constante qu'au point équivalent, la concentration totale de fer libre est  $10^{-7,73}$  M. Il s'ensuit que la concentration de fer libre sous forme  $Fe^{3+}$ , en ce point est de ce fait inférieure à cette valeur. D'après la figure 1 on voit que seuls les complexes hydroxydes mononucléaires existent dans ce domaine de concentration du fer et qu'en conséquence l'hypothèse faite au début du calcul de  $pK^*$  était justifiée.

Mise en évidence du point équivalent

Le point équivalent est mis en évidence par colorimétrie. Le fer forme dans ce domaine de pH, un complexe rouge avec l'acide sulfosalicylique.

Au point équivalent, le complexe est détruit et la coloration disparaît.

Le tracé des spectres donnant les variations de densité optique des solutions au cours du titrage, en fonction de la longueur d'onde (figure 2) nous a conduit à choisir la valeur  $\lambda = 480$  nm pour mettre en évidence le point équivalent.

2 - 1 INFLUENCE DU CHROME VI

Il n'y a pas de complexe Cr(VI)-EDTA. En conséquence le chrome à la valence (VI) n'interfère pas dans le dosage du fer. Sa coloration propre ne perturbe pas la mise en évidence du point équivalent puisque l'on suit une variation d'absorption.

2 - 2 INFLUENCE DU CHROME III

Le chrome (III) en solution existe sous forme  $Cr^{3+}$ ,  $CrOH^{2+}$ ,  $Cr(OH)_2^+$  suivant l'acidité du milieu.

Nous avons calculé à l'aide des constantes trouvées dans [1], la constante conditionnelle du complexe Cr(III)-EDTA, par un calcul analogue à celui développé plus haut. La courbe (figure 3) représente les variations du cologarithme de cette constante en fonction du pH.

A pH 3,8, cette constante a pour valeur 13,7. Elle est du même ordre de grandeur que celle du fer.

On en conclut que l'on ne peut pas doser par l'EDTA, le fer en présence de Cr(III) car les deux réactions seront simultanées si leurs vitesses sont du même ordre de grandeur.

### 2 - 3 INFLUENCE DU NICKEL

Le nickel forme des complexes avec l'EDTA. La figure 4 représente les variations du cologarithme des constantes conditionnelles des complexes Fe Y et Ni Y en fonction du pH. Le maximum de stabilité du complexe Ni-EDTA est atteint pour une valeur de pH de l'ordre de 10 mais à pH 3,8, la constante conditionnelle de dissociation est encore voisine de  $10^{-10}$  mole  $l^{-1}$  [17].

Dans le cas de réactions successives, si  $K_1$  est la constante de dissociation d'un complexe AB et  $K_2$  la constante de dissociation d'un complexe CB, on pourra doser A par B à 0,1 % près si  $\frac{K_1}{K_2} = 10^{-6}$ . Cette condition peut encore s'écrire :

$$pK_1 - pK_2 = \Delta pK = 6$$

On voit sur la figure 4 qu'aucune valeur de pH ne permet de vérifier cette condition, en particulier à pH 3,8 on a :

$$pK_{Fe-Y} - pK_{Ni-Y} = 13,1 - 10 = 3,1$$

Cet écart n'est pas suffisant : le nickel interfère dans le dosage du fer et il est nécessaire de procéder à la séparation du nickel.

### 3 - DOSAGE VOLUMETRIQUE DU CHROME

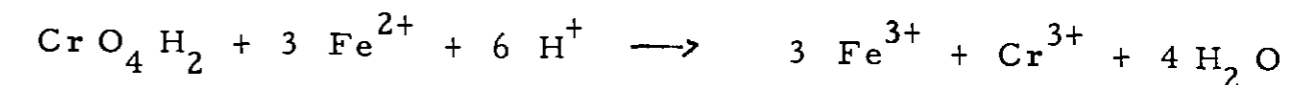
M. L'HER [3] a montré que l'on pouvait effectuer le dosage du chrome (VI) par le fer (II) par titricolorimétrie directe, en suivant la variation de l'absorption due au chrome (VI).

Le tracé des spectres, donnant les variations de densité optique des solutions au cours du titrage, en fonction de la longueur d'onde (figure 5) l'a conduit à choisir la valeur  $\lambda = 400$  nm pour mettre en évidence le point équivalent.

On opère en milieu  $H_2SO_4$  2 N.

Dans ces conditions, le chrome (VI) est principalement sous forme d'acide chromique  $H_2CrO_4$ . (On trouvera dans la partie "Annexe", l'étude de la répartition des espèces du chrome (VI) en solution).

La réaction de titrage s'écrit :



#### - Allure de la courbe de titrage [4]

Les produits de la réaction de titrage ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) n'absorbent pas à la longueur d'onde choisie. Si  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce  $H_2CrO_4$ ,  $l$  l'épaisseur de la cuve, la densité optique au cours du titrage s'exprime par :

$$d = \epsilon l |CrO_4H_2|$$

Soit  $C_0$  la concentration initiale en acide chromique et  $x$  le degré d'avancement de la réaction. On peut écrire :

$$d = \epsilon l C_0 (1 - x)$$

L'appareil utilisé fournit un signal proportionnel à la transmission et non à la densité optique.

On sait que :

$$T = \exp \left[ - 2,3 \epsilon \cdot l \cdot C_0 (1 - x) \right]$$

Si l'on pose :

$$k = 2,3 \epsilon \cdot l \cdot C_0$$

On a :

$$T = \exp \left[ - k (1 - x) \right]$$

En écrivant le développement limité de la fonction exponentielle au voisinage de  $x = 1$  il vient :

$$T = 1 - k (1 - x) + \frac{k^2}{2!} (1 - x)^2 + \dots + \frac{k^n}{n!} (1 - x)^n$$

Dans le cas de solutions diluées  $C_0$  est petit, le terme du deuxième ordre est négligeable. Alors :

$$T \approx 1 - k (1 - x)$$

La courbe de titrage enregistrée est alors une droite au voisinage du point équivalent.

Dans le cas de solutions plus concentrées, cette approximation n'est plus valable et en se limitant au deuxième ordre, la courbe enregistrée présente une allure parabolique.

Ceci a été vérifié expérimentalement.

En pratique, on obtient une droite quand  $C_0 = 6 \cdot 10^{-5}$  M et une parabole pour  $C_0 = 6 \cdot 10^{-4}$  M.

### 3 - 1 INFLUENCE DU FER ET DU NICKEL

Les éléments fer et nickel n'interfèrent pas dans ce dosage car ils ne donnent lieu à aucune réaction avec Fe(II). Leurs colorations propres ne perturbent pas la mise en évidence du point équivalent puisque l'on suit une variation d'absorption.

4 • DOSAGE VOLUMETRIQUE DU NICKEL

On se propose de doser le nickel par titrage colorimétrique à l'aide d'une solution titrée d'EDTA, en milieu tampon ammoniacal de pH 10. Comme dans le cas du titrage du fer, nous sommes amenés à calculer la constante conditionnelle du complexe Ni-EDTA dans ce milieu.

$$K^t = K \frac{[Ni^*]}{[Ni^{2+}]} \frac{[Y^*]}{[Y^{4-}]} \frac{[Ni Y^{2-}]}{[Ni Y^*]}$$

Ni<sup>\*</sup>, Y<sup>\*</sup>, Ni Y<sup>\*</sup> représentent les différentes espèces du nickel, de l'EDTA, et du complexe Ni-EDTA en solution.

a) Calcul du terme  $\frac{[Ni^*]}{[Ni^{2+}]}$

La répartition des espèces de Ni(II) dépend des réactions avec les ions OH<sup>-</sup> et les molécules NH<sub>3</sub>.

On notera  $\alpha_{Ni(OH, NH_3)}$  le rapport  $\frac{[Ni^*]}{[Ni^{2+}]}$

On a la relation :

$$\alpha_{Ni(OH, NH_3)} = \alpha_{Ni(OH)} + \alpha_{Ni(NH_3)} - 1$$

D'après [1]  $\alpha_{Ni(OH)} = 10^{0,7}$  à pH 10.

La courbe donnant les variations du logarithme de  $\alpha_{Ni(NH_3)}$  en fonction du logarithme de la concentration d'ammoniaque libre est représentée figure 6.

Pour une concentration d'ammoniaque libre égale à  $8 \cdot 10^{-2}$  M (voir mode opératoire) :

$$\alpha_{Ni(NH_3)} = 10^4$$

On en déduit que  $\alpha_{Ni(OH, NH_3)}$  est très peu différent de  $\alpha_{Ni(NH_3)}$ . Ceci signifie que pour la composition donnée du milieu, le nickel est pratiquement totalement sous forme de complexes amminés.

b) Calcul du terme  $\frac{[Y^*]}{[Y]}$

$$\frac{[Y^*]}{[Y]} = \alpha_{Y(H)} \quad (\text{voir plus haut})$$

$\alpha_{Y(H)}$  à pH 10 est égal à  $10^{0,5}$

c) Calcul du terme  $\frac{[Ni Y^*]}{[Ni Y^{2-}]}$

La répartition des espèces de Ni Y dépend des réactions entre les ions H<sup>+</sup> et Ni Y<sup>2-</sup> uniquement car il n'est pas mentionné de complexe mixte Ni OH Y<sup>3-</sup> dans la littérature [1]. On notera par :

$\alpha_{Ni Y(H)}$  le rapport  $\frac{[Ni Y^*]}{[Ni Y^{2-}]}$

$$\alpha_{Ni Y(H)} = \frac{[Ni Y^*]}{[Ni Y^{2-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{10^{-3,2}}$$

En milieu alcalin, à pH 10, le terme  $\frac{[H^+]}{10^{-3,2}}$  est négligeable devant 1. Ceci signifie que l'espèce Ni H Y<sup>-</sup> n'existe pas dans ce milieu.

En conséquence :

$$\alpha_{Ni Y(H)} = 1$$

On en tire :

$$pK^* = pK - \log \alpha_{Ni(OH, NH_3)} - \log \alpha_Y(H) + \log \alpha_{Ni Y(H)}$$

Soit :

$pK^* = 14,1$
---------------

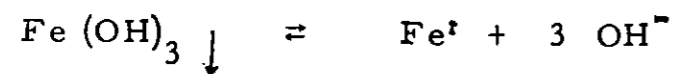
Au point équivalent la concentration du nickel total libre en solution est donc de  $10^{-7,05} \sqrt{C_0}$ . Pour une solution de nickel de concentration initiale  $6 \cdot 10^{-4}$  M, cette valeur correspond à une quantitativité supérieure à 0,1 % au point équivalent.

- Mise en évidence du point équivalent

Le nickel forme dans ce domaine de pH, un complexe jaune avec la murexide. Au point équivalent le complexe est détruit et on voit apparaître la coloration rose de la murexide en solution à pH 10. Le tracé des spectres donnant les variations de densité optique des solutions au cours du titrage en fonction de la longueur d'onde (figure 7) nous a conduit à choisir la valeur  $\lambda = 560$  nm pour mettre en évidence le point équivalent.

4 - 1 INFLUENCE DU FER

Le fer(III) à pH 10 précipite sous forme d'hydroxyde. L'équilibre :



est caractérisé par le produit de solubilité conditionnel :

$$K'_S = |Fe^*| |OH^-|^3$$

où  $|Fe^*|$  représente les différentes espèces du fer en solution, soit :  $Fe Y^-$ ,  $Fe(OH) Y^{2-}$ ,  $Fe OH^{2+}$  ....

Ce produit a été calculé à pH 10 au point équivalent du dosage du nickel. C'est en ce point, en effet, que la concentration d'EDTA libre est la plus grande et qu'on risque, en conséquence, de dissoudre l'hydroxyde de fer par formation de complexes Fe-EDTA solubles. On aurait ainsi interférence du fer dans le dosage du nickel.

On trouvera dans la partie "Annexe", le détail du calcul qui fournit la valeur :

$K'_S = 10^{-18,85} \text{ mole}^4 \text{ l}^{-4}$
--

On en déduit que l'hydroxyde de fer commence à précipiter pour une concentration totale de fer égale à  $10^{-6,85}$  M, pour une valeur de pH égale à 10. Le fer libre existant sous forme de complexes  $Fe Y^-$ ,  $Fe(OH) Y^{2-}$ ,  $Fe(OH)_2 Y^{3-}$ , qui présentent tous un rapport  $\frac{Fe}{Y} = 1$ , la concentration d'EDTA entrant dans ces complexes sera égale à celle du fer libre, soit  $10^{-6,85}$  M. On commet, par conséquent, une erreur sur le dosage du nickel au plus de 0,1 % en excès quand la concentration initiale du nickel est égale à  $10^{-3,2}$  M (voir mode opératoire).

Expérimentalement nous avons obtenu des résultats de nickel par défaut en présence d'un précipité d'hydroxyde de fer.

Ceci peut être expliqué par un phénomène d'adsorption du nickel sur le précipité abondant. Il est donc indispensable de procéder à une séparation Fe-Ni pour doser le nickel.

4 - 2 INFLUENCE DU CHROME (VI)

Il n'y a pas de complexe Cr(VI)-EDTA. En conséquence le chrome à la valence (VI) n'interfère pas dans le dosage du nickel. Sa coloration propre ne perturbe pas la mise en évidence du point équivalent puisque l'on suit une variation d'absorption.

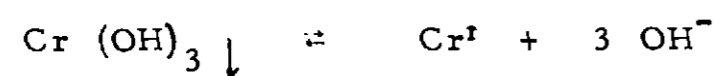
La figure 8 représente les variations de densité optique d'une solution contenant  $5 \cdot 10^{-4}$  M de nickel et  $4,6 \cdot 10^{-4}$  M de chrome (VI) en fonction de la longueur d'onde.

- La courbe (1) a été tracée avant le point équivalent
- La courbe (2) après le point équivalent.

#### 4 - 3 INFLUENCE DU CHROME (III)

Le chrome (III) à pH 10 précipite sous forme d'hydroxyde.

L'équilibre :



est caractérisé par le produit de solubilité conditionnel :

$$K'_S = |\text{Cr}^{3+}| |\text{OH}^-|^3$$

où  $|\text{Cr}^{3+}|$  représente les différentes espèces du chrome en solution, soit :  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr OH}^{2+}$ ,  $\text{Cr (OH)}_2^+$  ..... Ce produit a été calculé à pH 10, au point équivalent du dosage du nickel. Les calculs sont comparables à ceux faits pour le fer.

On trouve ainsi :

$$K'_S = 10^{-13,9} \text{ mole}^4 \text{ l}^{-4}$$

Ceci signifie que l'hydroxyde de chrome commence à précipiter à pH 10, pour une concentration totale de chrome égale à  $10^{-1,9}$  M ; pour toute solution dont la concentration est inférieure, le chrome existe en solution principalement sous forme de complexe Cr-EDTA.

Expérimentalement nous avons constaté que Cr(III) à la concentration totale de  $10^{-2,92}$  M précipite à pH 10. Les valeurs des constantes tirées de la littérature sont donc sujettes à caution.

D'autre part, des essais sur solutions synthétiques ont montré que le dosage du nickel par l'EDTA en présence de ce précipité était perturbé par l'adsorption du colorant sur le précipité.

## 5 - SEPARATION FER-NICKEL

Si l'on considère les variations du coefficient de partage limite du fer et du nickel entre une solution chlorhydrique et une résine échangeuse d'anions du type DOWEX 1 (figure 9), on constate qu'en milieu HCl 8 N la valeur du coefficient de partage est supérieure à  $10^4$  pour le fer et inférieure à 1 pour le nickel.

C'est le milieu que nous avons choisi pour effectuer la séparation Fe-Ni.

### - Influence du chrome

Une solution de chrome (VI) en milieu acide chlorhydrique concentré (6 N à 10 N) est réduite très rapidement car Cr(VI) oxyde les ions chlorures.

La coloration passe du jaune orangé à la coloration verte de l'espèce Cr(III).

Les valeurs consignées dans le tableau suivant fournissent une indication de l'importance de ce phénomène.

La concentration initiale de Cr(VI) était voisine de  $4 \cdot 10^{-3}$  M.

Acidité	Attente	Pourcentage de Cr (III)
HCl 6 N	20 h.	29 %
HCl 8 N	20 h.	74 %
HCl 10 N	2 h.	82 %

Lors du passage d'une solution de chrome(VI), en milieu HCl 8 N, sur une colonne de résine DOWEX 1 X8 on observe un phénomène identique mais la cinétique est plus rapide. En effet suivant la vitesse d'écoulement on trouve de 50 à 90 % du chrome sous forme de Cr(III) dans l'éluat pour une concentration initiale de Cr(VI) égale à  $4 \cdot 10^{-3}$  M ; le temps de passage étant voisin de une demi-heure.



## 6 - CONCLUSION

---

L'ensemble de cette étude nous a permis de mettre au point l'analyse des éléments fer, nickel, chrome dans les oxydes frittés ternaires destinés au réacteur MASURCA et de répondre ainsi au problème posé.

Après dissolution des échantillons on dose le chrome(VI), en présence de fer et de nickel. On procède au dosage des éléments fer et nickel après leurs séparations.

---

## 7 - MODE OPERATOIRE

---

Les échantillons se présentent sous forme de règles de 20 cm de long, de section  $1,6 \text{ cm}^2$ .

### 7 - 1 MATERIEL

- Un broyeur avec bol en carbure de tungstène
- Creusets de silice
- Titricolorimètre
- Colonnes en verre, de hauteur 25 cm, de diamètre 1 cm.
- Pompe doseuse : Watson Marlow - Type MHRE, permettant d'imposer des faibles débits (40 ml/heure).

### 7 - 2 REACTIFS

- Sulfate acide de potassium RP Prolabo
- Acide chlorhydrique  $d = 1,18$
- Persulfate de sodium RP Prolabo
- Acide sulfurique  $d = 1,83$
- Résine échangeuse d'anions - Dowex 1 x8 50-100 mesh - Paris Labo qualité analytique
- Solution de tampon ammoniacal de pH égal à 10 ayant la composition suivante :
  - 5,4 g  $\text{NH}_4 \text{Cl}$  R.P. Prolabo
  - 42 ml  $\text{NH}_4 \text{OH}$  ( $d = 0,90$ ) pour 1000 ml de solution.

- Solution de tampon formique pH 3,8 :
  - 120 g de soude RP Prolabo
  - 150 ml d'acide formique (pur 98 - 100 % Prolabo) pour 1000 ml de solution.
- Murexide : trituration de 100 mg de murexide avec 10 g de Na Cl.
- Acide sulfosalicylique RP Prolabo
- Sel disodique de l'acide éthylènediamine tétracétique Complexon III Siegfried S.A. Zofingue (Suisse)  
Solutions titrées  $5 \cdot 10^{-2}$  M  
 $10^{-1}$  M
- Sel de Mohr Merck - Solution étalon  $10^{-1}$  M en milieu  $H_2SO_4$  2 N .

### 7 - 3 ATTAQUE DES ECHANTILLONS

On procède à un broyage dans un bol en carbure de tungstène pendant cinq minutes. 200 à 250 mg de poudre sont mis en solution par fusion avec 2,5 g de pyrosulfate de potassium.

Si on chauffe trop longtemps, une forte proportion du pyrosulfate est transformée en sulfate peu fusible, et la masse se solidifie ; si à ce moment l'attaque n'est pas encore finie, refroidir, ajouter un peu d'acide sulfurique concentré et recommencer la fusion jusqu'à obtention d'une solution homogène dans le sel fondu.

Celui-ci est repris par 10 ml  $H_2SO_4$  ~ M et 50 ml d'eau.

On procède alors à une oxydation prolongée (20 à 30 mn) par 500 mg de persulfate de sodium ajouté sous forme solide. On décompose l'excès de persulfate par ébullition. On complète à 100 ml avec de l'eau.

### 7 - 4 DOSAGE DU CHROME

Le chrome étant à la valence (VI), on ajoute successivement dans la cellule du titricolorimètre dont le volume est voisin de 80 ml, la prise d'essai (20 ml), et on complète avec  $H_2SO_4$  2 N.

On titre par une solution étalon de Fe(II). On suit la variation de densité optique de la solution à la longueur d'onde  $\lambda = 400$  nm.

1 ml de Fe(II)  $10^{-1}$  M correspond à 1,733 mg de Cr.

### 7 - 5 SEPARATION Fe-Ni

Une partie aliquote de la solution d'attaque (20 ml) est évaporée jusqu'à environ 1 à 2 ml puis amené à un volume voisin de 10 ml avec une solution de HCl 8 N.

Cette solution est fixée sur une colonne de résine Dowex 1 X8 (50 - 100 mesh) mise sous forme chlorure, la solution interstitielle étant HCl 8 N.

On rince par une solution de HCl 8 N jusqu'à obtenir un volume de solution effluente voisin de 80 ml.

Dans ces conditions le fer est retenu sur la résine, le nickel et une partie du chrome sous forme de Cr(III) passent dans l'éluat.

### 7 - 6 DOSAGE DU NICKEL

On dose le nickel sur la totalité de la solution effluente. Son volume est réduit par évaporation jusqu'à 1 ou 2 ml, puis ramené à environ 20 ml avec de l'eau. On oxyde le chrome par du persulfate de sodium. Cette solution est alors transvasée dans la cellule du titricolorimètre. Le pH est ajusté à 10. On ajoute successivement 10 ml de tampon ammoniacal 200 mg de la trituration Murexide-NaCl, et de l'eau.

On procède à un titrage colorimétrique du nickel par une solution titrée d'EDTA ( $5 \cdot 10^{-2}$  M). On suit la variation de densité optique à la longueur d'onde  $\lambda = 560$  nm.

1 ml d'EDTA  $5 \cdot 10^{-2}$  M correspond à 2,935 mg de Ni.

## 7 - 7 DOSAGE DU FER

On élue le fer, très lentement, (débit voisin de 40 ml par heure) par 150 ml d'une solution HCl 0,5 N.

On effectue le dosage du fer sur la totalité de cette solution.

Le volume est réduit, par évaporation jusqu'à environ 2 ml. La solution est transvasée dans la cellule du titricolorimètre ; le pH est amené à une valeur voisine de 2 par une solution de Na OH. Puis on ajoute successivement 20 ml de tampon formique (pH 3,8), 200 mg d'acide sulfosalicylique et de l'eau.

On procède à un titrage colorimétrique du fer par une solution titrée d'EDTA ( $10^{-1}$  M). On suit la variation de densité optique à la longueur d'onde  $\lambda = 480$  nm.

1 ml d'EDTA  $10^{-1}$  correspond à 5,585 mg de fer.

## 7 - 8 REPRODUCTIBILITE

La reproductibilité des analyses a été calculée à l'aide des résultats obtenus pour six échantillons. Il avait été procédé à deux attaques par échantillon sur 250 mg de poudre et à deux déterminations complètes par attaque. Elle est caractérisée, pour chaque élément par la valeur numérique de l'écart-type intraclasse.

Dans le tableau suivant sont rassemblés les résultats des calculs.

	Fer	Nickel	Chrome
Teneur théorique .....	50,94 %	7,07 %	12,73 %
Nombre d'échantillons .....	6	6	6
Nombre de déterminations .....	24	24	24
Nombre de degrés de liberté .....	18	18	18
Ecart type .....	0,29 %	0,096 %	0,049 %
Ecart type relatif .....	0,56 %	1,35 %	0,38 %
Limites de confiance de la valeur moyenne au niveau 95 % .....	0,30 %	0,1 %	0,05 %
Précision relative .....	0,58 %	1,41 %	0,39 %

7 - 9 CONCLUSION

A titre d'exemple, nous indiquons dans le tableau suivant quelques uns des résultats obtenus.

Echantillons	Teneur en chrome (%)	Teneur en fer (%)	Teneur en nickel (%)
FCN 1425	(12,68±0,05)	(51,70±0,30)	(6,95±0,10)
FCN 1475	(13,00±0,05)	(51,10±0,30)	(7,10±0,10)
FCN 38-13	(12,81±0,05)	(50,53±0,30)	(7,34±0,10)
FCN 37-11	(12,93±0,05)	(51,37±0,30)	(7,53±0,10)
FCN 42-5	(12,10±0,05)	(52,59±0,30)	(7,62±0,10)
FCN 40-6	(12,57±0,05)	(51,65±0,30)	(7,35±0,10)
FCN 36-6	(12,86±0,05)	(51,89±0,30)	(7,31±0,10)
FCN 41-4	(12,88±0,05)	(51,31±0,30)	(7,31±0,10)
AA	(12,49±0,05)	(50,00±0,30)	(7,00±0,10)
AC 585	(12,76±0,05)	(49,35±0,30)	(6,79±0,10)

L'examen de ces résultats montre que la précision est bien du même ordre de grandeur que celle qui a été demandée.

Toutefois la mise en oeuvre de cette méthode est longue (huit jours pour analyser six échantillons).

C'est la raison pour laquelle le Service d'Etudes Analytiques a été amené à rechercher une méthode plus rapide pour assurer le contrôle de fabrication de la totalité des règles MASURCA.

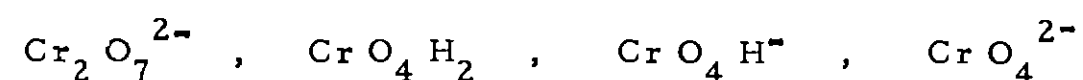
C'est par fluorescence X que le problème a pu être résolu grâce à l'étalonnage de l'appareil rendu possible par l'application de la méthode que nous venons de décrire.

*Manuscrit reçu le 29 Janvier 1969*

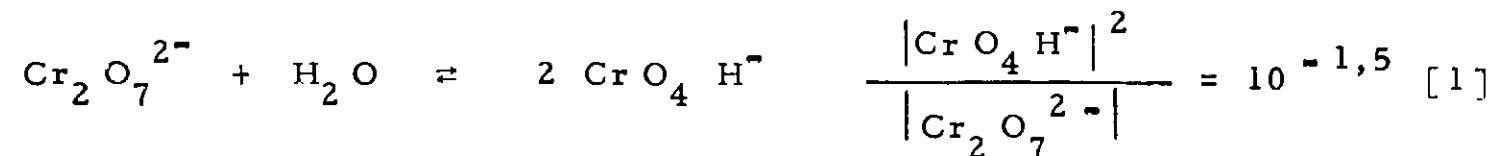
8 - ANNEXE

8 - 1 ETUDE DE LA REPARTITION DES ESPECES DU CHROME (VI) EN FONCTION DU pH.

Le chrome au degré d'oxydation (VI) peut exister sous les formes :



Les équilibres qui font intervenir ces espèces sont les suivants :



Si  $C_0$  est la concentration totale du Cr(VI) en solution, on a :

$$C_0 = 2 |\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| + |\text{CrO}_4\text{H}_2| + |\text{HCrO}_4^-| + |\text{CrO}_4^{2-}|$$

En remplaçant chacun des termes  $|\text{CrO}_4\text{H}_2|$ ,  $|\text{HCrO}_4^-|$ ,  $|\text{CrO}_4^{2-}|$  par leur expression en fonction de  $|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|$ , il vient :

$$C_0 = 2 |\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| + \left[ \frac{|\text{H}^+|}{10^{0,05}} + 10^{-0,75} + \frac{10^{-6,95}}{|\text{H}^+|} \right] \sqrt{|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|} \quad (1)$$

La résolution de cette équation, pour une valeur de  $|\text{H}^+|$  connue, donne la concentration du dichromate dans une solution de chrome (VI) à la concentration  $C_0$ . On déduit la concentration des autres espèces en remplaçant  $|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|$  par sa valeur dans les constantes d'équilibre.

- Application numérique

Dans le mode opératoire on est en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  M et la concentration du chrome (VI), au moment du titrage est :  $1,2 \cdot 10^{-3}$  M, si on a attaqué 200 mg d'oxyde. La concentration de  $\text{H}^+$  dans ces conditions est égale à 1,07 M.

D'après (1)  $|\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}| \approx 10^{-6}$  M

On en déduit :

$$|\text{CrO}_4\text{H}^-| = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$|\text{H}_2\text{CrO}_4| = 9,55 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$|\text{CrO}_4^{2-}| = 1,05 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

Ceci signifie que dans les conditions du dosage, le chrome existe en solution principalement sous forme  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ .

8 - 2 CALCUL DU PRODUIT DE SOLUBILITE CONDITIONNEL DU FER  
à pH 10, EN PRESENCE D'EDTA

Le fer (III) précipite sous forme d'hydroxyde :



$$K'_S = [\text{Fe}^3] [\text{OH}^-]^3$$

En présence d'EDTA, en milieu alcalin, le fer existe en solution sous forme de complexe avec l'EDTA et sous forme de complexes hydroxydes.

La quantité totale de fer en solution est exprimée par :

$$[\text{Fe}^3] = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{FeY}^-] + [\text{FeOHY}^{2-}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Y}^{3-}]$$

$$[\text{Fe}^3] = [\text{Fe}^{3+}] \left[ 1 + \frac{10^{-3}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-6,3}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{[\text{Y}^{4-}]}{10^{-25,1}} + \frac{[\text{Y}^{4-}][\text{OH}^-]}{10^{-31,6}} + \frac{[\text{Y}^{4-}][\text{OH}^-]^2}{10^{-36,1}} \right]$$

$$\frac{[\text{Fe}^3]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 1 + \frac{10^{-3}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-6,3}}{[\text{H}^+]^2} + [\text{Y}^{4-}] \left[ \frac{1}{10^{-25,1}} + \frac{[\text{OH}^-]}{10^{-31,6}} + \frac{[\text{OH}^-]^2}{10^{-36,1}} \right]$$

Le membre  $1 + \frac{10^{-3}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-6,3}}{[\text{H}^+]^2}$  correspond à  $\alpha_{\text{Fe}(\text{OH})}$ .

On trouve dans [1] les variations de  $\log \alpha_{\text{Fe}(\text{OH})}$  avec le pH.

- Application numérique

Pour 200 mg d'oxyde mis en solution, les concentrations lors du dosage sont les suivantes :

$$[\text{Fe}] = 10^{-2,35} \text{ M}$$

$$[\text{Ni}] = 5,96 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Le pH est maintenu à 10 avec du tampon ammoniacal.

On a d'autre part :

$$\frac{[\text{Ni}^2] [\text{Y}^3]}{[\text{NiY}^3]} = 10^{-14,1} \quad (\text{voir calcul plus haut})$$

Au point équivalent du dosage du nickel :

$$[\text{Ni}^2] = [\text{Y}^3] \quad \text{d'où} \quad [\text{Y}^3]^2 = 10^{-14,1} \cdot 10^{-3,2} = 10^{-17,3}$$

et  $[\text{Y}^3] = 10^{-8,65}$

à pH 10

$$\frac{[\text{Y}^3]}{[\text{Y}^{4-}]} = 10^{0,5} \quad \text{d'après [1] et } \alpha_{\text{Fe}(\text{OH})} = 10^{13,7}$$

d'où  $[\text{Y}^{4-}] = \frac{10^{-8,65}}{10^{0,5}} = 10^{-9,15}$

En remplaçant chacun des termes par leur valeur dans l'expression de  $\frac{[\text{Fe}^3]}{[\text{Fe}^{3+}]}$  il vient :

$$\frac{[\text{Fe}^3]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 10^{13,7} + 10^{19,05}$$

$10^{13,7}$  est négligeable devant  $10^{19,05}$ . Ceci signifie que les espèces  $Fe Y^-$ ,  $Fe OH Y^{2-}$ ,  $Fe (OH)_2 Y^{3-}$  prédominent dans la solution devant les complexes hydroxydes, donc :

$$\frac{|Fe^+|}{|Fe^{3+}|} = 10^{19,05}$$

$$K'_S = |Fe^{3+}| 10^{19,05} |OH^-|^3$$

$$|Fe^{3+}| |OH^-|^3 = K_S = 10^{-37,9} \quad [17]$$

$$K'_S = 10^{19,05} 10^{-37,9}$$

$K'_S = 10^{-18,85} \text{ mole}^4 \text{ l}^{-4}$
--

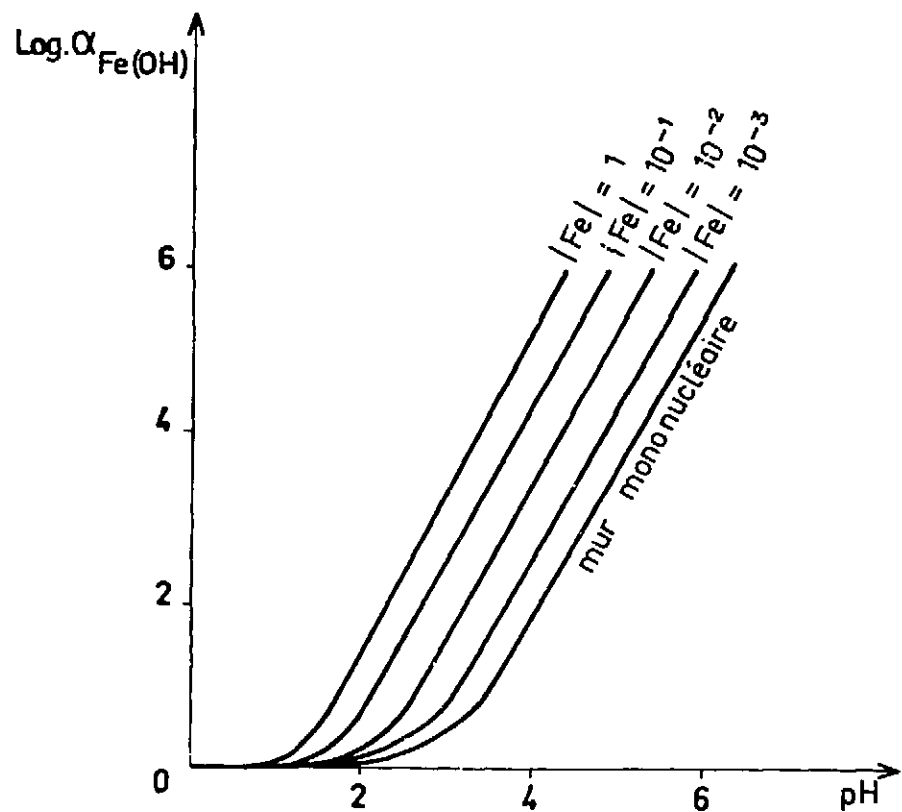
9 - BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] A. RINGBOM  
Les Complexes en Chimie Analytique  
Dunod - Paris (1967)
  
- [2] L.G. SILLEN  
Stability Constants  
Publication spéciale n°17 de l'U.I.C.P.A. -  
The Chemical Society London (1964)
  
- [3] M. L'HER  
Rapport CEA R. 3140 (Thèse)
  
- [4] J.L. BRISSET  
Stage de 3e Cycle de Chimie Analytique Approfondie  
(CEN-FAR, DC-SEA-SCAPE) 1966-1967
  
- [5] K.A. KRAUS et F. NELSON  
Proc. 1<sup>st</sup> Inter. Conf. Peaceful Uses At. Energy  
Genève Vol. 7, p. 113, session 9 B 1 P/837 (1956)

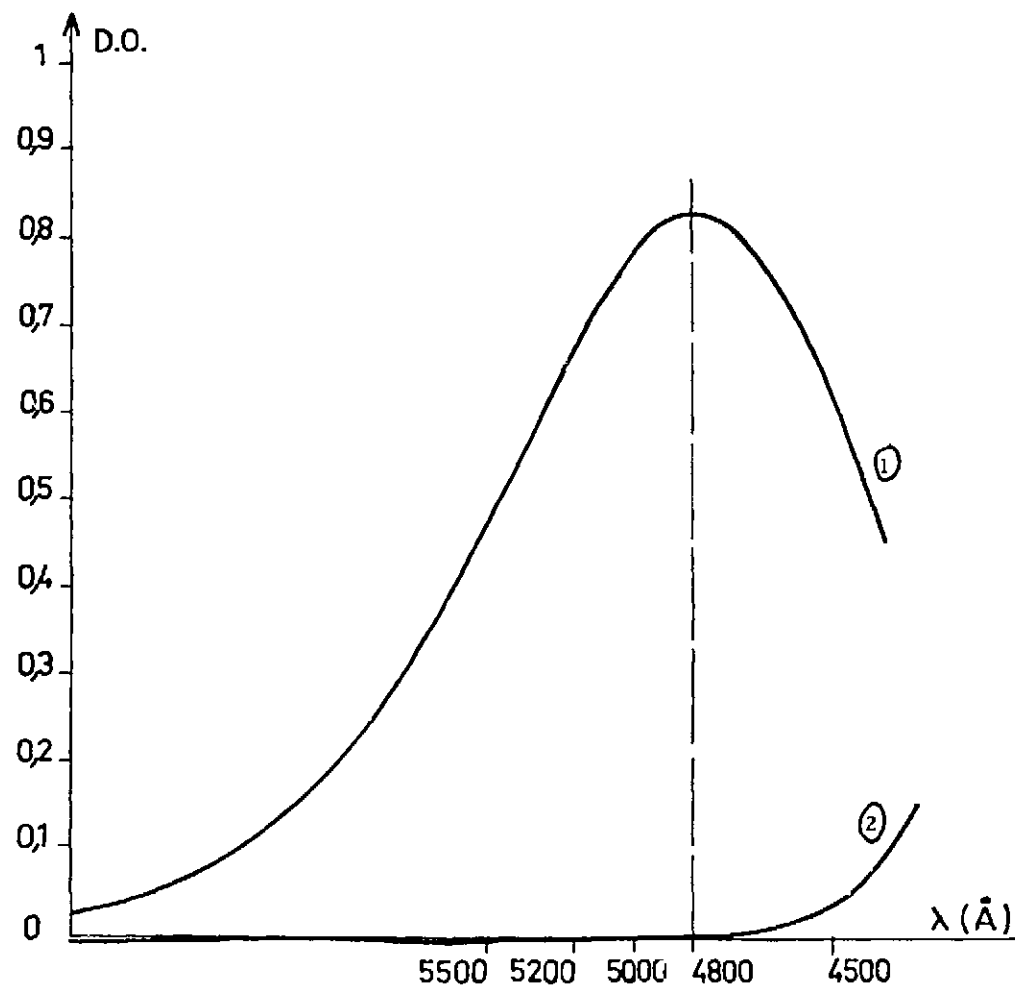


Fig. 1



$\text{Log } \alpha_{\text{Fe(OH)}}$  en fonction du pH pour différentes valeurs de  $|\text{Fe}^{3+}|$   
 D'après A. RINGBOM [17]

Fig. 2



Variation de la densité optique de la solution au cours du titrage du fer par l'EDTA.

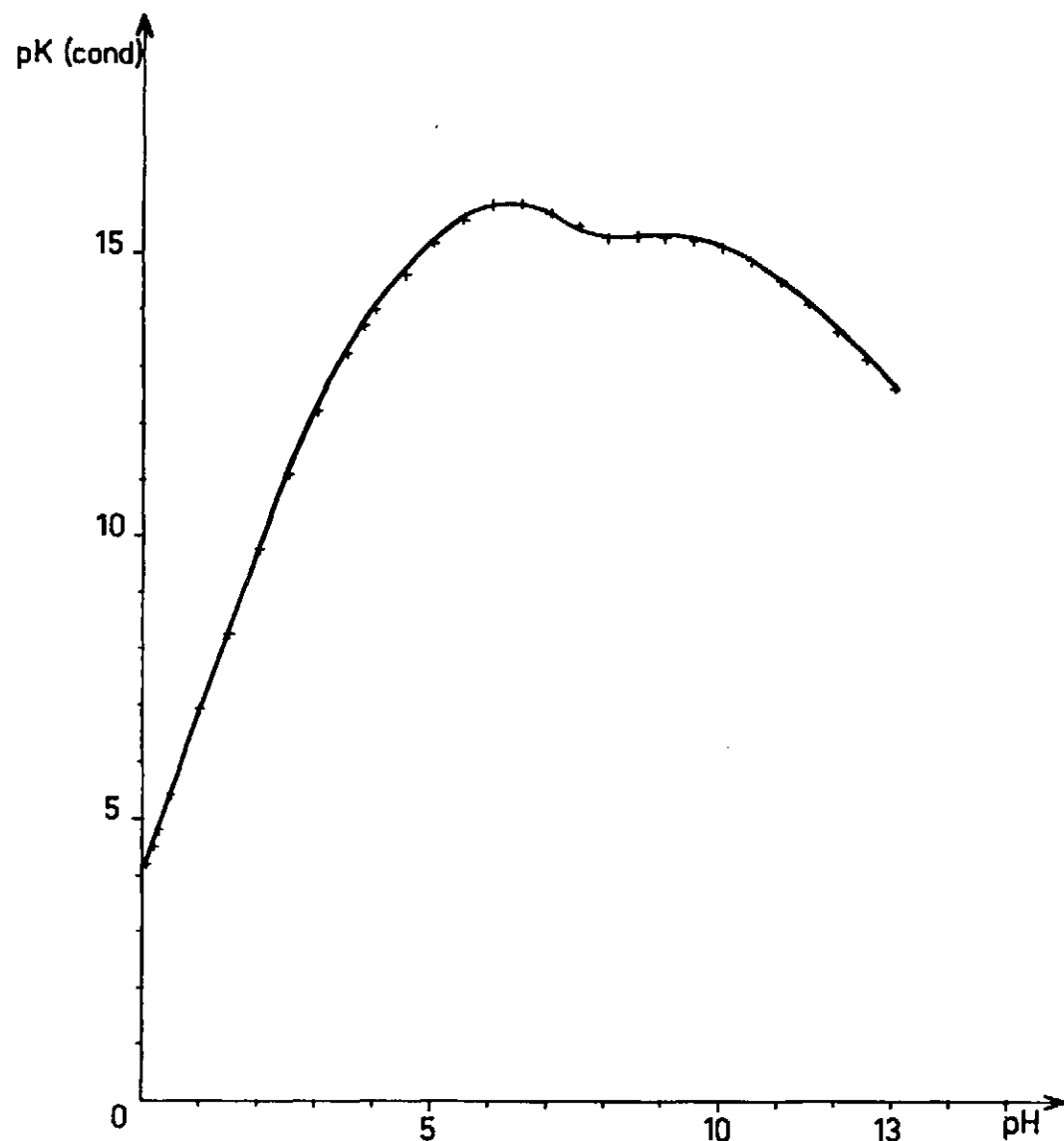
$$|\text{Fe}| = 10^{-3} \text{ M}$$

Milieu tampon formique - Acide sulfosalicylique environ  $10^{-2}$  M.

Courbe ① avant le point équivalent

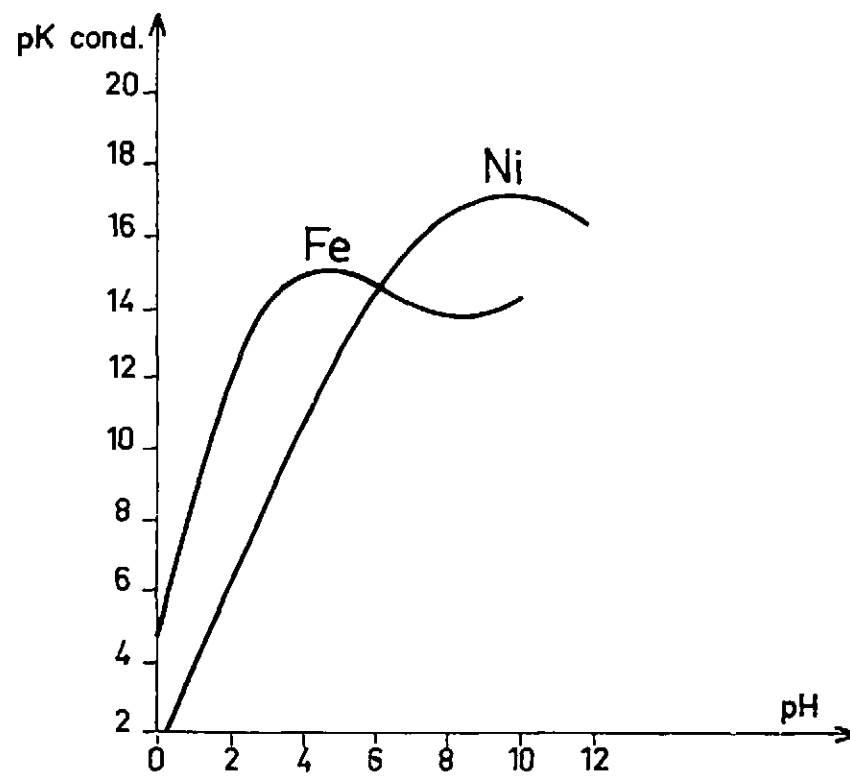
Courbe ② après le point équivalent

Fig. 3



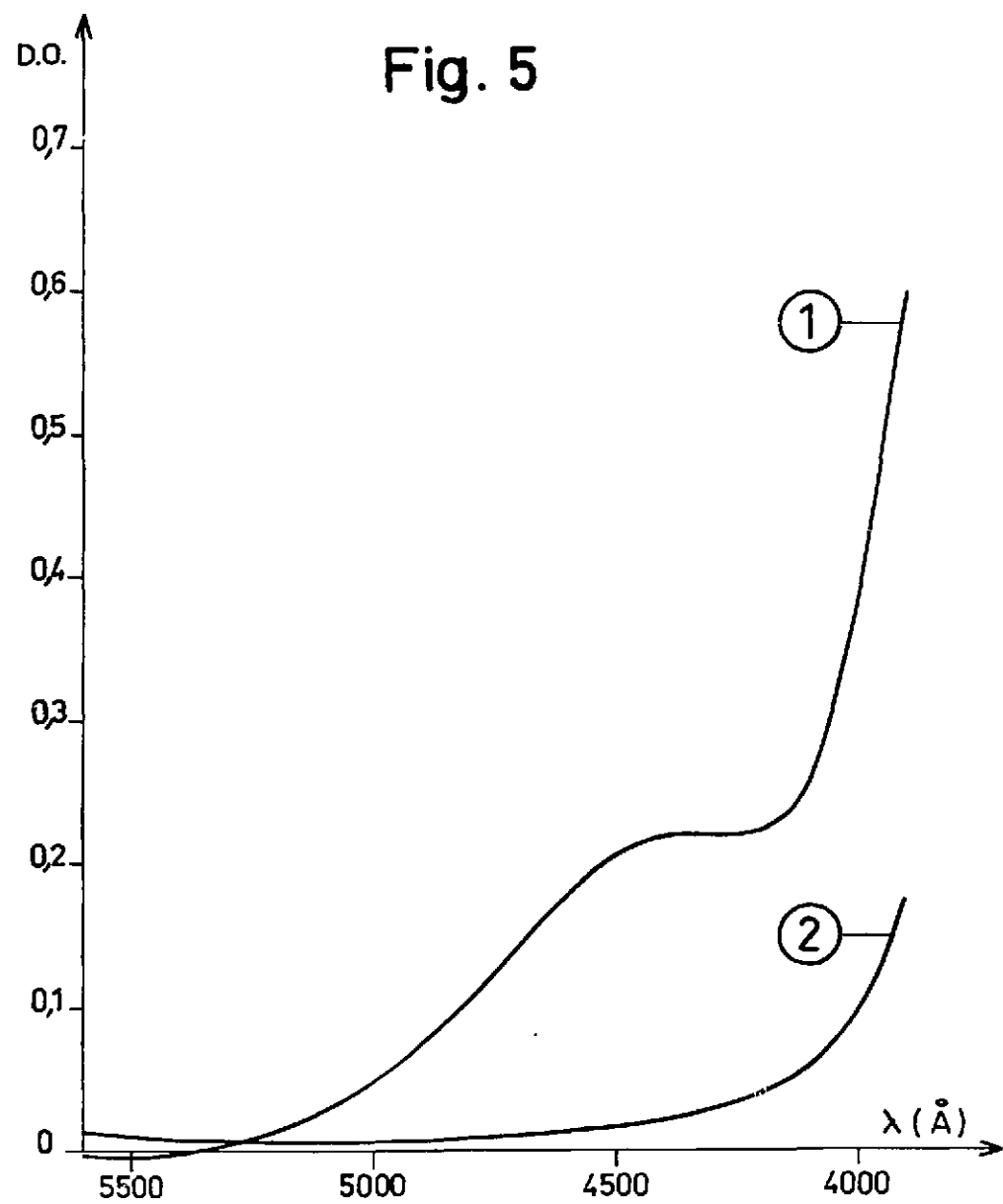
Variation du pK conditionnel du complexe Cr(III) - EDTA en fonction du pH.

Fig. 4



Variation des pK conditionnels des complexes Ni-EDTA et Fe-EDTA en fonction du pH.  
D'après A. RINGBOM [11].

Fig. 5

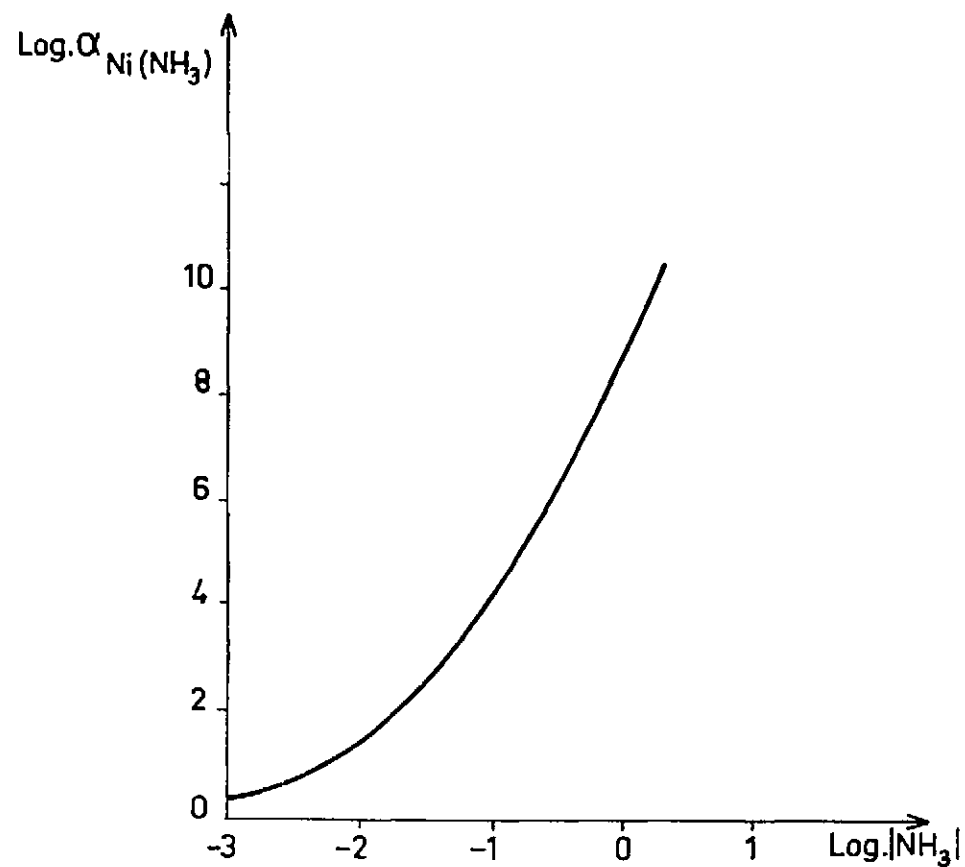


Variation de la densité optique de la solution au cours du titrage du chrome (VI) par le fer (II).

Cr (VI) =  $3 \cdot 10^{-4}$  M  
Milieu  $H_2SO_4$  2 N

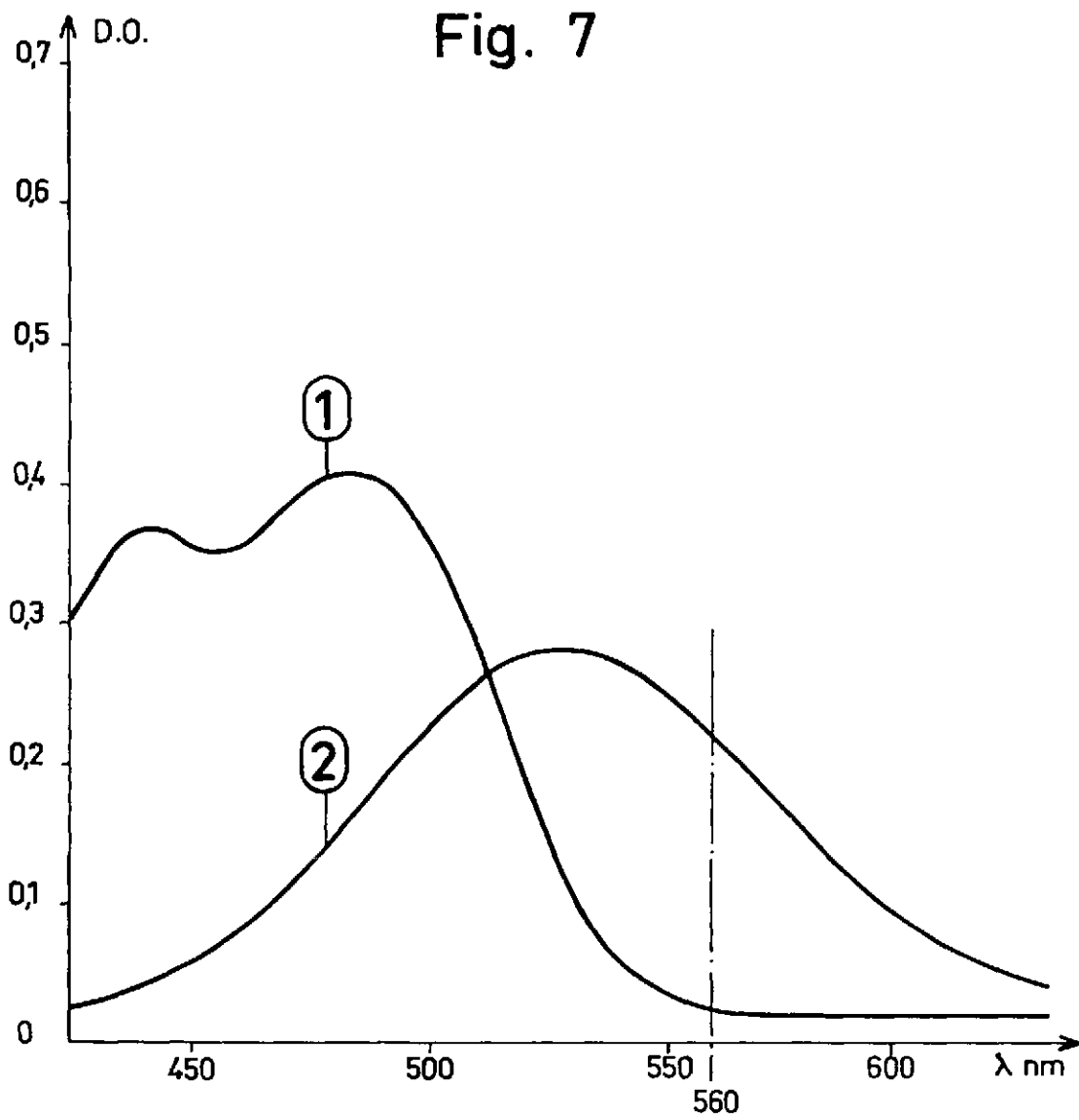
Courbe ① avant le point équivalent  
courbe ② après le point équivalent

Fig. 6



Variation du logarithme de  $\alpha_{Ni(NH_3)}$  en fonction du logarithme de la concentration d'ammoniaque libre en solution.

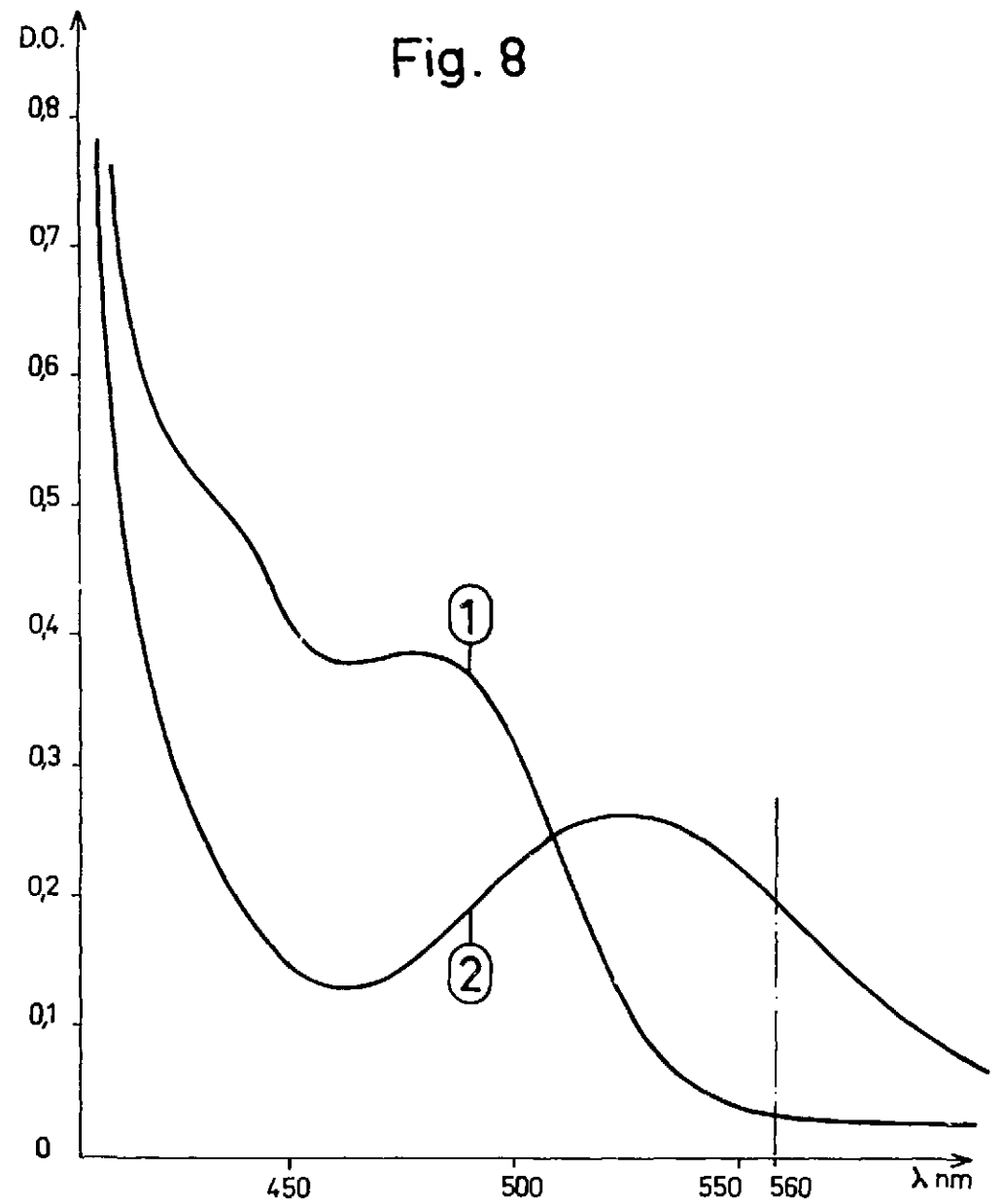
D'après A. RINGBOM [11]



Variation de la densité optique de la solution au cours du titrage du nickel par l'EDTA.

$[Ni] \quad 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   
Milieu tampon ammoniacal  
Murexide  $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Courbe 1 avant le point équivalent  
Courbe 2 après le point équivalent

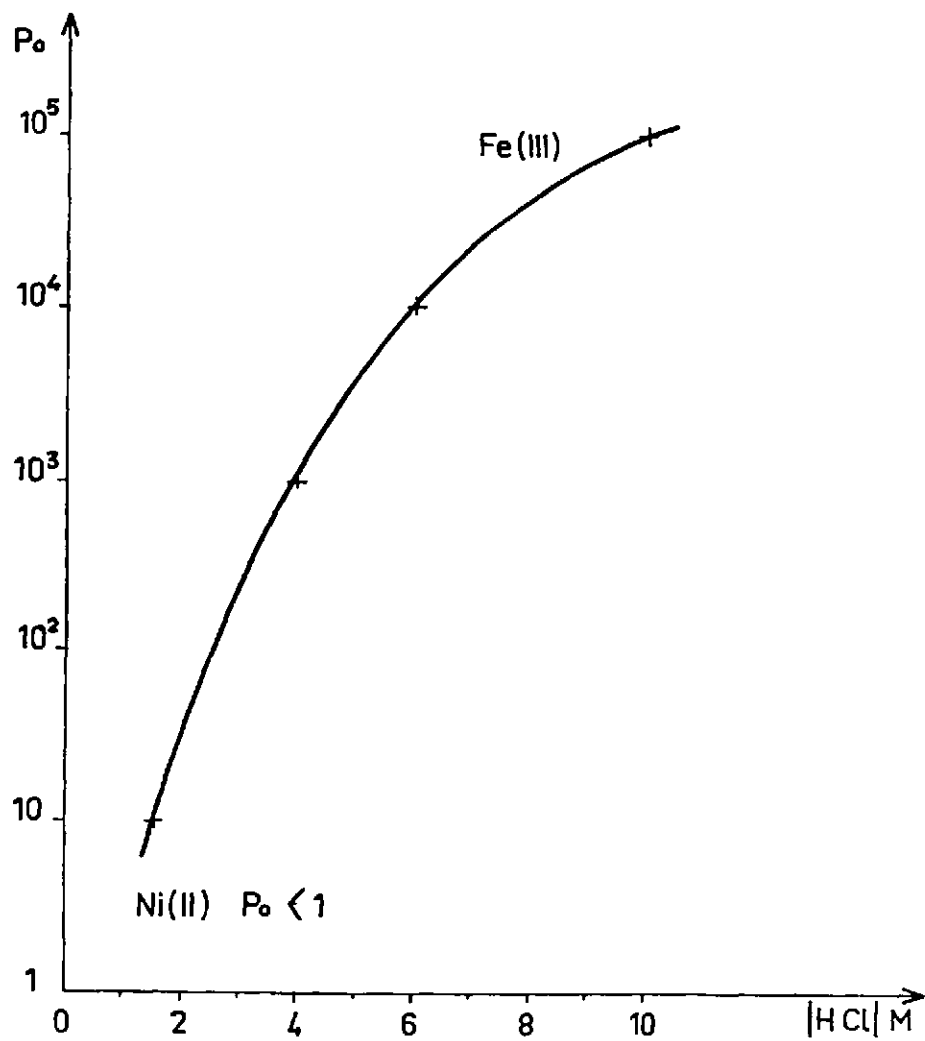


Variation de la densité optique de la solution au cours du titrage du nickel par l'EDTA en présence de chrome (VI).

$[Ni] \quad 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$        $[Cr(VI)] \quad 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$   
Milieu tampon ammoniacal - Murexide  $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Courbe 1 avant le point équivalent  
Courbe 2 après le point équivalent

Fig. 9



Variations des coefficients de partage-limite du fer et du nickel en milieu chlorhydrique - Dowex 1 X 8 50/100 mesh

D'après K.A. KRAUS et F. NELSON [5]

Fig. 10

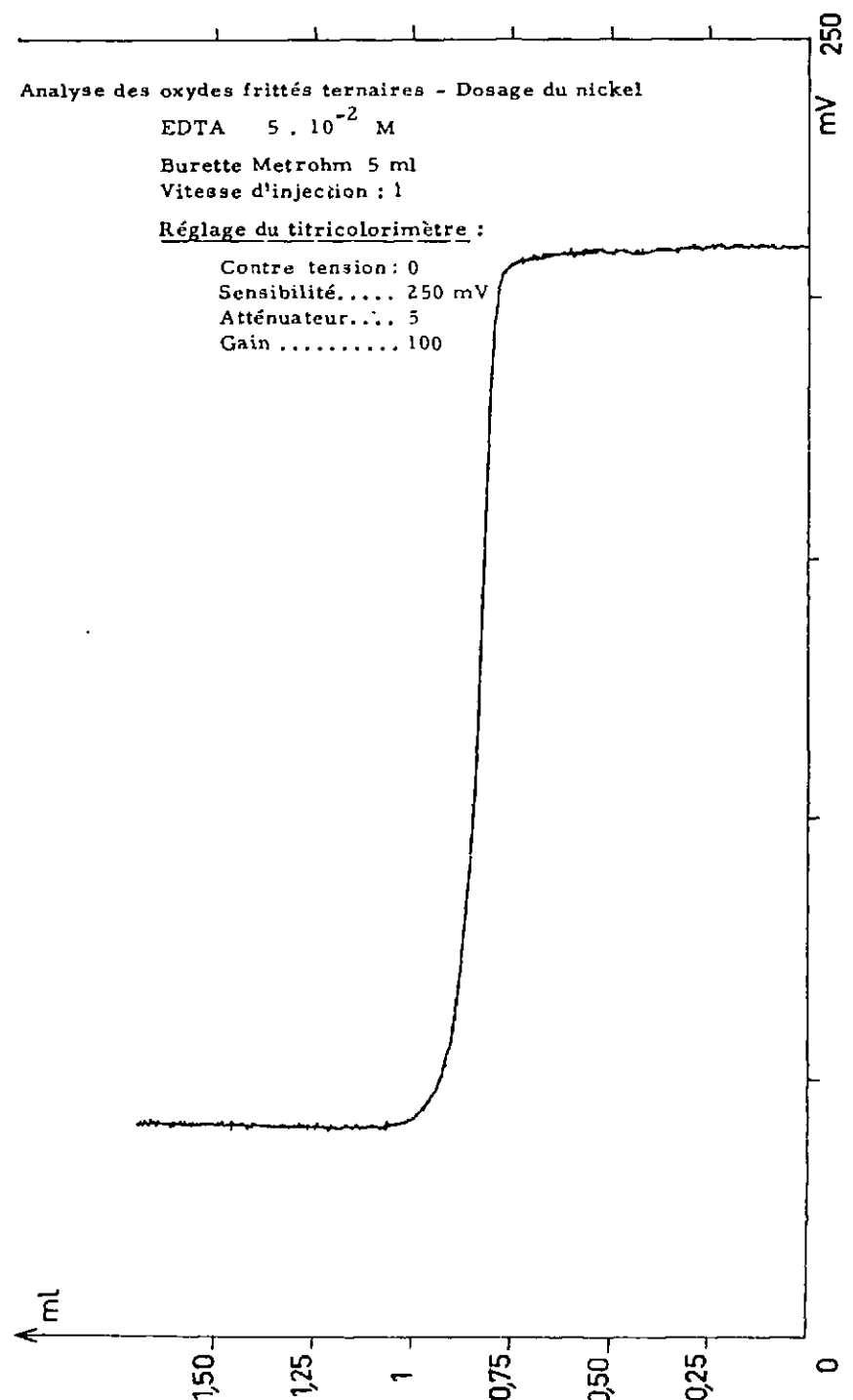


Fig. 11

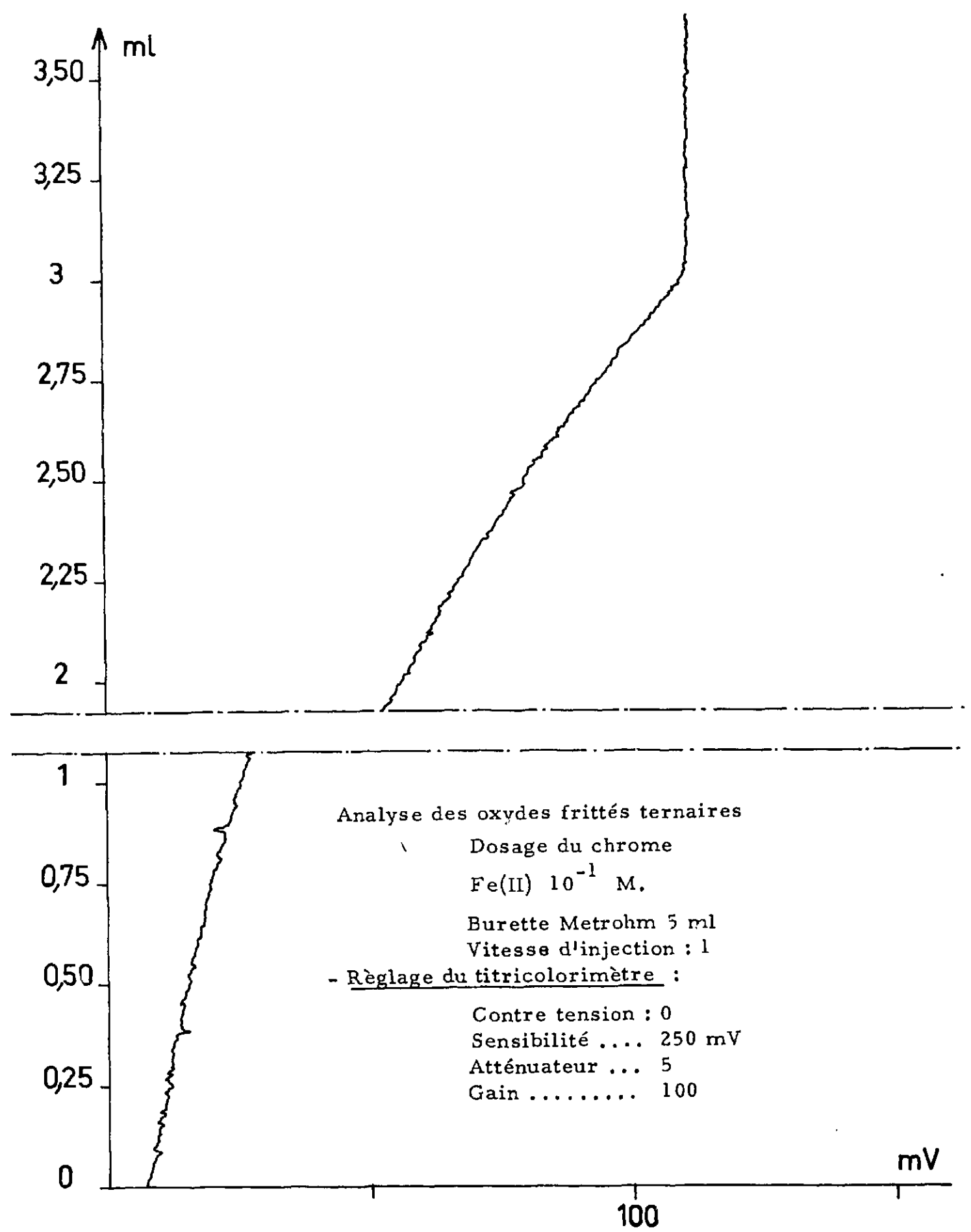
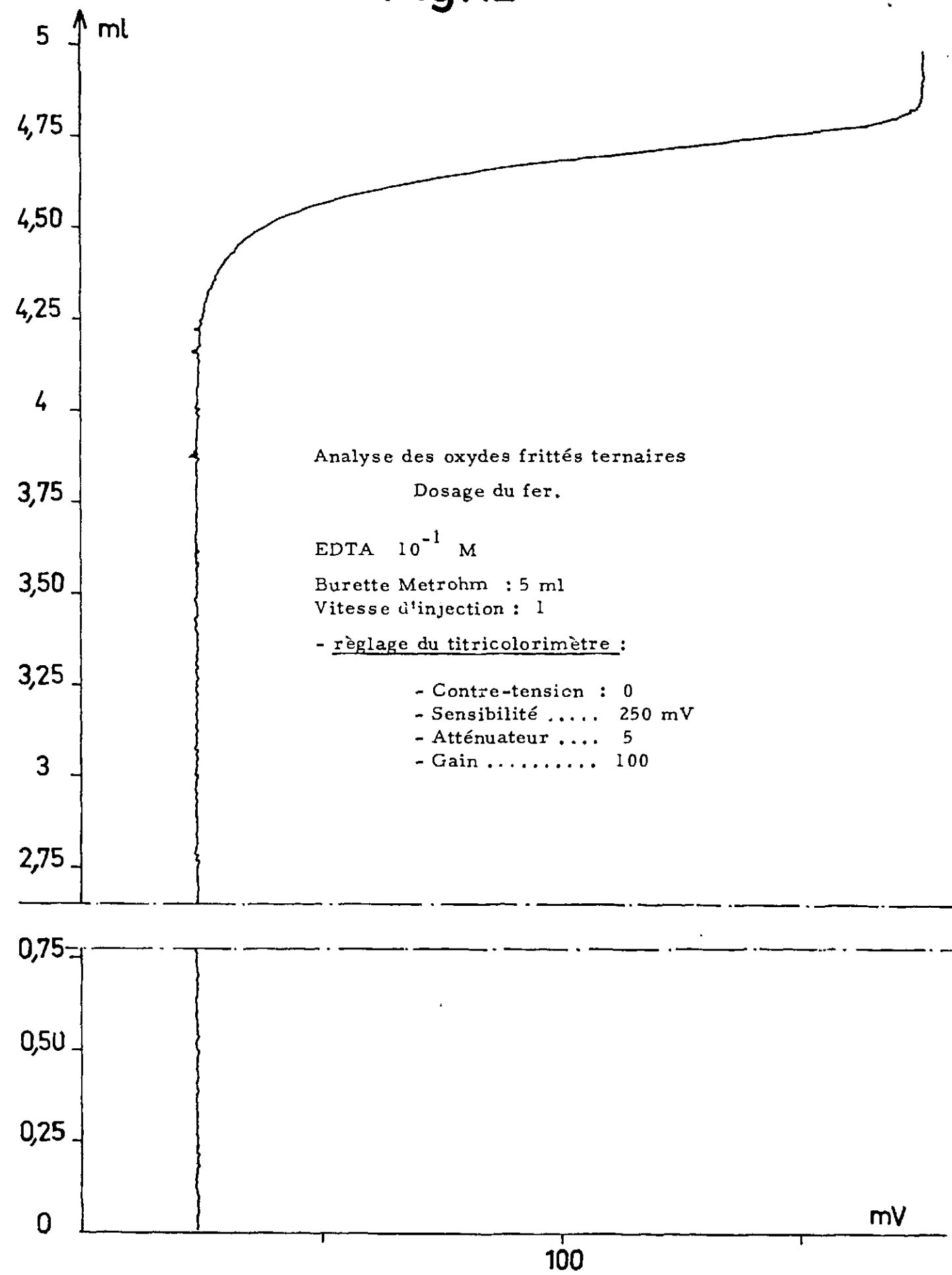


Fig.12



**FIN**