

CEA-R 2367 - BAUDIN Guy, BESSON Jean, BLUM Pierre-Lazare,  
TRAN-VAN DANH

DOSAGE DE L'OKYGENE DANS LES COMPOSES DE L'URANIUM PAR LA  
METHODE AU MONOCHLORURE DE SOUFRE.

Sommaire. - Les auteurs ont décrit dans une autre publication (Anal. Chim. Acta) à paraître, une méthode de dosage de l'oxygène dans les composés de l'uranium par attaque par le monochlorure de soufre.

La présente note a pour but d'en préciser les techniques expérimentales : appareillage, mode opératoire.

1964

p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R 2367 - BAUDIN Guy, BESSON Jean, BLUM Pierre-Lazare,  
TRAN-VAN DANH

DETERMINATION OF OXYGEN IN URANIUM COMPOUNDS USING  
SULFUR MONOCHLORIDE.

Summary. - The authors have described in an other paper (Anal. Chim. Acta, in press) a method for oxygen determination in uranium compounds, in which the sample is attacked by sulfur monochloride. The present paper is concerned with the experimental aspects of the method : apparatus procedure.

1964

p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

**PREMIER MINISTRE  
COMMISSARIAT A  
L'ÉNERGIE ATOMIQUE**

**DOSAGE DE L'OXYGENE DANS LES COMPOSES  
DE L'URANIUM PAR LA METHODE  
AU MONOCHLORURE DE SOUFRE**

par

**Guy BAUDIN, Jean BESSON  
Pierre-Lazare BLUM, TRAN-VAN-DANH**

**Rapport C.E.A. n° 2367**

**CENTRE D'ETUDES  
NUCLEAIRES DE GRENOBLE**



**- Rapport C. E. A. n° 2367 -**

**Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble  
Section de Métallurgie**

**DOSAGE DE L'OXYGENE DANS LES COMPOSES DE L'URANIUM  
PAR LA METHODE AU MONOCHLORURE DE SOUFRE**

**par**

**Guy BAUDIN, Jean BESSON  
Pierre-Lazare BLUM, TRAN-VAN-DANH**

**- Avril 1964 -**



# DOSAGE DE L'OXYGENE DANS LES COMPOSES DE L'URANIUM PAR LA METHODE AU MONOCHLORURE DE SOUFRE

## I. INTRODUCTION

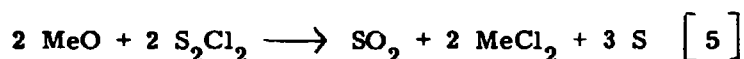
Nous avons décrit dans une autre publication [1] une méthode de dosage de l'oxygène dans l'uranium et ses composés : méthode fondée sur l'attaque de l'échantillon par le monochlorure de soufre.

Cette méthode, proposée d'abord par KLEINER, MARKOVA et OBOLONCHIK [2],[3] [4] est relativement simple à mettre en oeuvre et ne nécessite qu'un appareillage courant de laboratoire.

La présente note a pour but d'en préciser les techniques expérimentales.

## II. PRINCIPE

Le monochlorure de soufre réagit avec un certain nombre d'oxydes métalliques à des températures supérieures à 300 °C, variables suivant la nature de l'oxyde en donnant les chlorures correspondants, du dioxyde de soufre, et du soufre élémentaire. Avec un oxyde du type MeO, la réaction s'écrit :



La quantité d'oxygène cherchée est déduite de la quantité de dioxyde de soufre formée que l'on dose par iodométrie. A la température de réaction, les chlorures métalliques formés sont souvent volatils. On peut vérifier ainsi, dans le cas des oxydes et des métaux, que la réaction est totale en constatant le fait que la nacelle les ayant contenus est alors vide après réaction. En présence de carbures il reste dans la nacelle, après attaque, un résidu de carbone ne réagissant pas avec le  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . En outre, ces composés carbonés sont susceptibles dans certains cas de donner au cours de la réaction de petites quantités de monoxyde de carbone, entraînant ainsi des pertes non négligeables d'oxygène. Il est indispensable, quand on est en présence de tels composés, de monter un deuxième dispositif pour le dosage ou la détection du monoxyde de carbone (voir schéma de l'appareillage).

Dans tous les cas, particulièrement dans celui des oxydes d'uranium, la réaction s'effectue avec un excès de réactif ; il se forme, en effet, un oxychlorure qui ne peut être totalement décomposé qu'en présence d'un excès de monochlorure de soufre [6]

### III. REACTIONS PARASITES

L'oxygène présent dans le réactif d'attaque, sous forme de composés tels que  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{SOCl}_2$  et dans le gaz entraîneur libre ou sous forme de vapeur d'eau, provoque également la formation de dioxyde de soufre qui vient fausser les résultats. Il importe en particulier de purifier de manière très poussée le monochlorure de soufre avant son emploi. On obtient une meilleure garantie de pureté en le préparant directement au laboratoire et en l'employant dans un délai très bref.

### IV. SEPARATION DES GAZ $\text{SO}_2$ et $\text{S}_2\text{Cl}_2$

La séparation quantitative des gaz  $\text{SO}_2$  et  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  constitue la difficulté majeure rencontrée au cours de la mise au point de cette méthode.

Les auteurs russes ont utilisé pour absorber l'excès de  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  des sulfures d'antimoine ou de mercure. Ces sulfures réagissent, en effet, assez bien à froid avec  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

Cependant, des essais à blanc avec ces produits ont donné des valeurs considérablement plus élevées que celles annoncées par les mêmes auteurs. Ainsi pour un débit gazeux de l'ordre de 3 à 4 l/h, nous avons noté au bout d'une heure de passage de  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  dans le tube réactionnel chauffé à environ 400 °C, une consommation de 5 à 6 ml d'une solution N/10 d'iode en utilisant du  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  commercial rectifié et de 1,5 à 2 ml de la même solution d'iode en utilisant du  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  préparé au laboratoire. Ces blancs importants résultent soit d'une absorption incomplète de  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , soit de la présence d'oxyde dans ces sulfures. Nous avons donc abandonné ce procédé pour utiliser des méthodes physico-chimiques.

Les températures d'ébullition de  $\text{SO}_2$  et  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  étant respectivement de 10 °C et 136 °C, nous avons d'abord tenté une liquéfaction fractionnée en présence de neige carbonique, ou encore une distillation fractionnée après piégeage des deux composés par l'azote liquide : étant donné la forte tension de vapeur de  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , nous n'avons pas obtenu de séparation totale.

Par contre, l'absorption sur charbon actif des deux gaz à une température donnée et la désorption sélective de ces gaz à des températures différentes semblent plus favorables. Ainsi à 60 °C,  $\text{SO}_2$  et  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  sont totalement absorbés, le premier se désorbe à 170 °C et le deuxième à environ 230 °C.

Avec ce procédé nous avons pu réduire considérablement les valeurs des essais à blanc. Ainsi, la consommation moyenne tombe à 1 ml d'une solution N/10 d'iode en utilisant du  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  commercial rectifié et à 0,06 ml de la même solution en utilisant du  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  préparé au laboratoire.

L'absorption est un phénomène lent, le débit du gaz entraîneur doit être réglé à une valeur constante et rigoureusement contrôlée : la valeur du blanc en dépend. Nous avons

adopté un débit moyen de 3 à 4 l/h. Quant à la désorption, elle est plus rapide et l'on pourrait, sans nuire à une bonne évacuation du gaz  $\text{SO}_2$ , augmenter légèrement le débit sans dépasser toutefois 5 l/h.

Le charbon actif doit être dégazé préalablement à 200 °C, cette température étant maintenue jusqu'au moment de l'utilisation. La quantité nécessaire pour chaque dosage est d'environ 10 grammes. On pourrait réutiliser ce même charbon pour les dosages suivants, mais il est vite saturé en  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  et surtout en chlorure métallique. Pour éviter le risque de retenir une quantité non négligeable de  $\text{SO}_2$ , il est préférable de changer à chaque fois le charbon.

## V. MISE EN OEUVRE ET APPAREILLAGE

### A - Préparation du réactif $\text{S}_2\text{Cl}_2$

On fait agir un courant de chlore sec sur du soufre en fusion et on distille à la température d'ébullition du réactif (136 °C). Le chlore s'obtient en faisant agir de l'acide chlorhydrique concentré sur du dioxyde de manganèse ou sur du permanganate de potassium. On dessèche le chlore en le faisant passer à travers une série d'absorbants contenant respectivement de l'acide sulfurique concentré et du chlorure de calcium. Le premier produit obtenu est riche en chlore (coloration rouge foncée). On distille encore deux fois en présence d'un peu de soufre. Le produit de la troisième distillation a une coloration légèrement orangée. Il doit être conservé à l'abri de la lumière et sous atmosphère d'azote dans son réservoir d'utilisation.

#### Remarques

1. Les trois distillations sont effectuées sous atmosphère d'azote.
2. La préparation du réactif est une opération très délicate, il convient d'y apporter le plus grand soin. Il faut veiller notamment à la propreté de l'appareillage utilisé et contrôler à l'aide d'essais à blanc l'évolution de la purification du produit.

### B - Appareillage (voir schéma)

L'appareillage comprend essentiellement :

- un four réglé (A) à 600 °C contenant des copeaux d'uranium destiné à purifier le gaz entraîneur ;
- un absorbeur (B) contenant du gel de silice servant à absorber l'humidité ;
- un autre absorbeur (C) contenant, de bas en haut, de l'amiante sodée, du perchlorate de magnésium, du chlorure de calcium, puis du gel de silice. Cet absorbeur piège  $\text{CO}_2$ , l'humidité et éventuellement  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  lors des retours possibles du gaz entraîneur au cours de la manipulation ;
- un réservoir (D) contenant le réactif ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) ;
- un four (E) dont le tube réactionnel en quartz transparent a un diamètre intérieur de 12 mm.



L'utilisation de tubes de diamètre plus important présente des inconvénients provenant de l'augmentation notable du volume mort rapporté au débit de gaz adopté qui est faible. Il en résulte une attaque difficile de l'échantillon, une grande consommation de réactif et une mauvaise évacuation du gaz à analyser.

Bien que la plupart des oxydes soient attaqués à des températures inférieures à 600 °C, on peut craindre, dans le cas du dosage de l'oxygène dans les composés carburés, une attaque difficile. Pour augmenter la vitesse d'attaque et éviter une attaque du tube de quartz par l'emploi d'une température excessive, nous avons tenté d'opérer avec un tube en graphite spécial (imperméable) ; mais nous avons rencontré beaucoup de difficultés notamment dans le refroidissement des rodages, étant donné la très forte conductibilité thermique du graphite ; celle-ci entraîne, en outre, une perte thermique très importante et nous n'avons pas pu dépasser 700 °C. Enfin le tube a tendance à absorber de l'humidité, rendant les valeurs des essais à blanc assez variables et élevées.

Notre choix s'est finalement arrêté sur le tube en quartz transparent et nous ne dépassons pas la température de 700 °C. A cette température le quartz résiste encore convenablement à l'action de  $S_2Cl_2$ , comme le prouvent les valeurs des essais à blanc que nous avons enregistrées.

- un tube en U (F) dont l'une des branches est munie à sa partie inférieure d'une plaque frittée destinée à améliorer la diffusion des gaz dans la colonne. Ce tube est maintenu dans un bain d'huile permettant de porter la température à plus de 200 °C.
- une fiole de titrage (G) contenant une solution alcaline d'iodure de potassium et d'iode, destinée à absorber  $SO_2$  au cours de la désorption.

Lorsqu'on dose l'oxygène dans les composés carbonés, il est indispensable de monter en série avec le circuit décrit un deuxième dispositif permettant de détecter ou de doser le monoxyde de carbone et comprenant :

- un absorbeur (H) contenant de l'amiante sodée et du perchlorate de magnésium.
- un tube en U (I) contenant de l'hémipentaoxyde d'iode.
- un absorbeur (J) contenant une solution d'iodure de potassium destinée à dissoudre l'iode libérée.

### C - Mode opératoire

On peut distinguer trois parties successives : la préparation, la réaction, la séparation des gaz et le titrage.

#### 1. Préparation

- Chauffer à 600 °C le four A après avoir établi le débit de l'azote à 1 l/mn, le robinet n° 2 du réservoir de réactif étant ouvert.
- Chauffer le réservoir (D) (modérément sans dépasser 60 °C). Celui-ci reste isolé.
- Porter le four (E) avec son tube de réaction à la température indiquée pour chaque type d'échantillon (1).

- Lorsque la température de ce four est atteinte, y introduire la nacelle en graphite ou en quartz. Après cinq minutes environ la retirer et la mettre immédiatement dans un dessiccateur.
- Garnir le tube (F) de charbon actif préalablement dégazé à 200° C. Maintenir cet ensemble dans l'étuve réglée à 170° C environ.
- Peser l'échantillon et remettre aussitôt nacelle et prise d'essai dans le tube de réaction après avoir établi le débit d'azote à environ 8 l/h.
- Mettre en place le tube (F) dans son bain d'huile maintenu à 60° C environ.
- Verser dans la fiole (G) environ 50 ml d'une solution à 5 pour cent d'iodure de potassium, alcalinisée par 2 ml d'une solution de bicarbonate de sodium à 10 pour cent.
- Faire barboter l'azote dans cette solution au régime de 8 l/h.
- Après cinq minutes de balayage ramener le débit gazeux à 4 l/h.

## 2. Réaction (mise en circulation du gaz $S_2Cl_2$ dans le tube laboratoire).

- Ouvrir le robinet 4 qui doit être en communication avec un absorbeur contenant du gel de silice. Il sert de soupape de sécurité.
- Fermer le robinet 2 tout en ouvrant le robinet 1 ; le gaz doit s'échapper vers l'extérieur.
- Après un instant fermer le robinet 4 tout en ouvrant le robinet 3 : le gaz  $S_2Cl_2$  passe alors dans le tube laboratoire.
- Ajuster et maintenir rigoureusement constant le débit du gaz entraineur.
- Au bout d'une heure de passage de  $S_2Cl_2$  au débit prescrit et pour une prise d'essai déterminée (1), la réaction est terminée. Ouvrir alors le robinet 2 tout en fermant le robinet 3 ; fermer de même le robinet 1. Le réservoir de réactif est de nouveau hors circuit, couper son courant de chauffage.

Remarque : l'appareillage en amont de la fiole de titrage est en surpression : pour écarter tout risque d'incident, il est absolument indispensable de respecter l'ordre de manipulation des robinets tel qu'il vient d'être précisé.

## 3. Séparation des gaz et titrage

- Ramener le débit gazeux à 5 l/h tout en augmentant progressivement la température du bain d'huile du tube de charbon jusqu'à 170°C précis.
- Verser dans l'ampoule située au-dessus de la fiole de titrage (G) un excès d'une solution d'iode de normalité connue, en laisser couler dans la fiole quelques gouttes, juste pour colorer la solution ; lorsque la coloration disparaît la désorption commence ; ajouter alors goutte à goutte de l'iode jusqu'à coloration persistante. La désorption est alors terminée. Par précaution maintenir encore ainsi le balayage pendant environ 15 minutes.
- Doser l'excès d'iode par une solution de thiosulfate de sodium de même normalité que celle d'iode de préférence. La quantité d'iode utilisée pour oxyder  $SO_2$  étant connue en déduire la masse d'oxygène par la relation suivante :

$$M = 16 N(V_2 - V_1)$$

où

M = masse de l'oxygène en mg

N = normalité de la solution d'iode

$V_2$  = volume d'iode (en ml) utilisé pour oxyder  $SO_2$

$V_1$  = volume d'iode (en ml) utilisé pour l'essai à blanc.

Remarques :

1. Avant de verser la solution de thiosulfate de sodium dans la solution d'iode on prendra soin d'acidifier celle-ci par l'acide chlorhydrique.

2. La dissolution de  $SO_2$  dans l'eau étant meilleure à basse température et pour éviter une perte d'iode par évaporation (environ 0,04 ml pour chaque dosage) il est préférable de refroidir la fiole de titrage par une circulation d'eau.

3. Les tubes de liaison entre ces principaux appareils sont obligatoirement en verre, le caoutchouc et le chlorure de polyvinyle étant attaqués par  $S_2Cl_2$ . Les nacelles utilisées sont en graphite qui ne réagit pas avec  $S_2Cl_2$ .

Pour doser l'oxygène dans les composés carbonés il est nécessaire de brancher à la suite du montage précédent un deuxième montage pour doser le monoxyde de carbone. Le dispositif est mis en série avec le premier pendant toute la durée de l'opération (temps d'attaque et de désorption). Le tube (1) contenant l'hémipentoxyde d'iode est porté à 60° C. L'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium centinormale.

## VI. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats et leurs discussions ont été publiés dans le travail cité plus haut [1].

## VII. CONCLUSION

A condition de prendre quelques précautions, notamment pour la préparation et la purification du monochlorure de soufre, et de prévoir s'il y a lieu la caractérisation et le dosage du monoxyde de carbone, la méthode donne des résultats satisfaisants.

La plus petite quantité d'oxygène dosable avec une précision acceptable peut être évaluée à partir de la valeur correspondant à l'essai à blanc, soit 0,08 mg d'oxygène, pour la durée normale d'attaque de 1 heure. On estimera par exemple qu'une valeur expérimentale, supérieure de 50 pour cent à celle correspondant au blanc, donne encore un résultat significatif. Il lui correspondrait, blanc déduit, une masse d'oxygène de 0,04 mg, soit, pour une prise d'essai moyenne de 50 mg, une teneur en oxygène de 800 ppm. Nous fixerons donc à 500 ppm la valeur minimale en oxygène, dosable avec une précision suffisante. Cependant, quand l'échantillon contient des carbures, il est prudent d'élever notablement ce minimum, par suite du dépôt de carbone et de le fixer par exemple vers 2000 ppm, soit 0,2 %.

Dans ces limites, l'erreur relative moyenne, variable évidemment avec la teneur en oxygène de l'échantillon, est de l'ordre de quelques pour cent.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] BAUDIN G. , BESSON J. , BLUM P. , TRAN-VAN-DANH  
Analytica Chemica Acta (sous presse)
  
- [ 2 ] KLEINER K. E.  
Ukr. Khim. Zhur 22, 1956, 809
  
- [ 3 ] KLEINER K. E. , MARKOVA  
Ukr. khim. Zhur 23, 1927, 236
  
- [ 4 ] KLEINER K. E. , OBOLONCHIK N. V.  
Ukr. Khim. Zhur 25, 1959, 370
  
- [ 5 ] PASCAL P.  
Nouveau traité de chimie minérale  
Masson Paris 1951, XIII, 1148
  
- [ 6 ] BREWER L.  
Rapport A. E. C. D. n° 2307

*Manuscrit reçu le 21 février 1964*

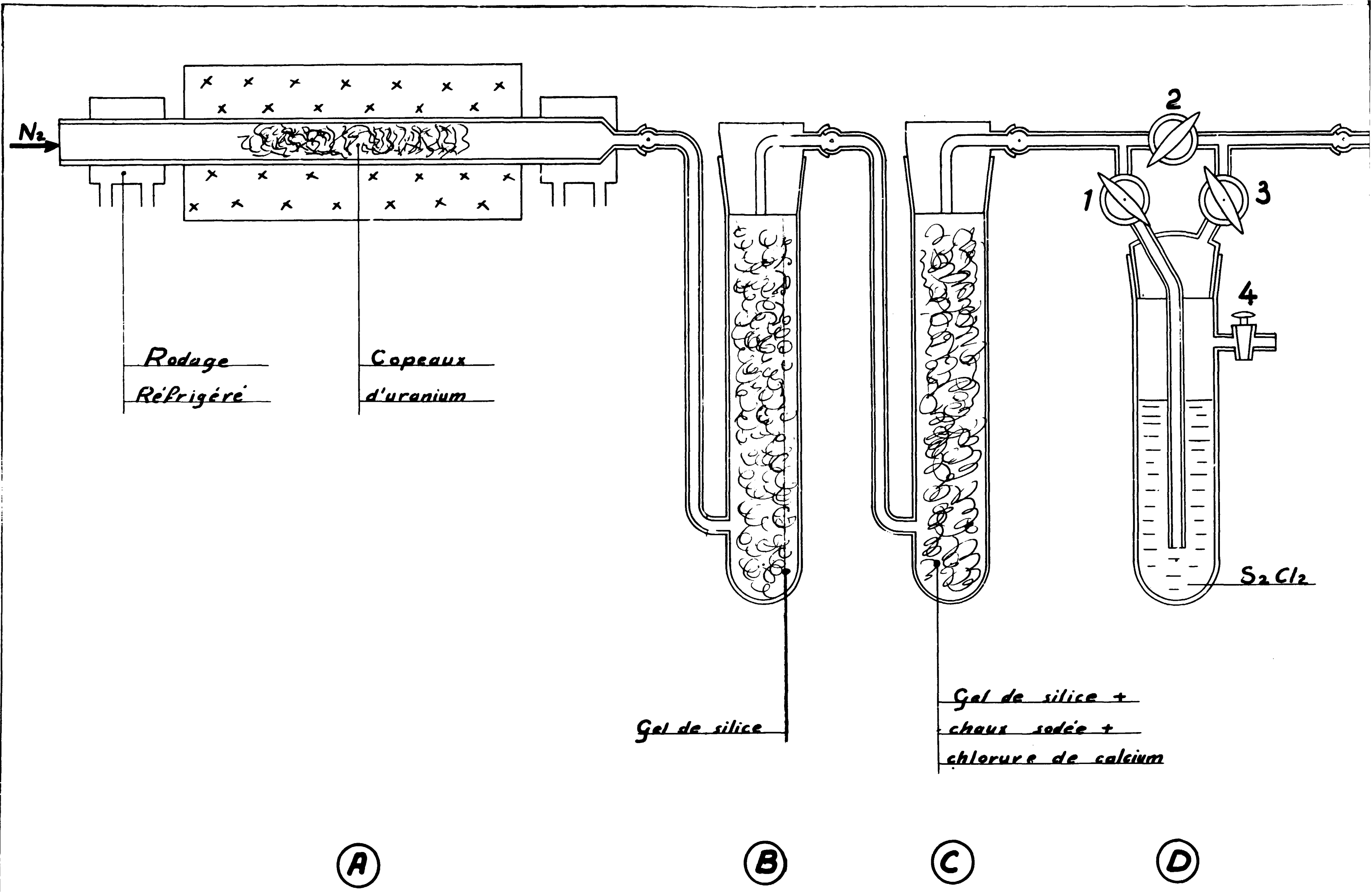
Dans ces limites, l'erreur relative moyenne, variable évidemment avec la teneur en oxygène de l'échantillon, est de l'ordre de quelques pour cent.

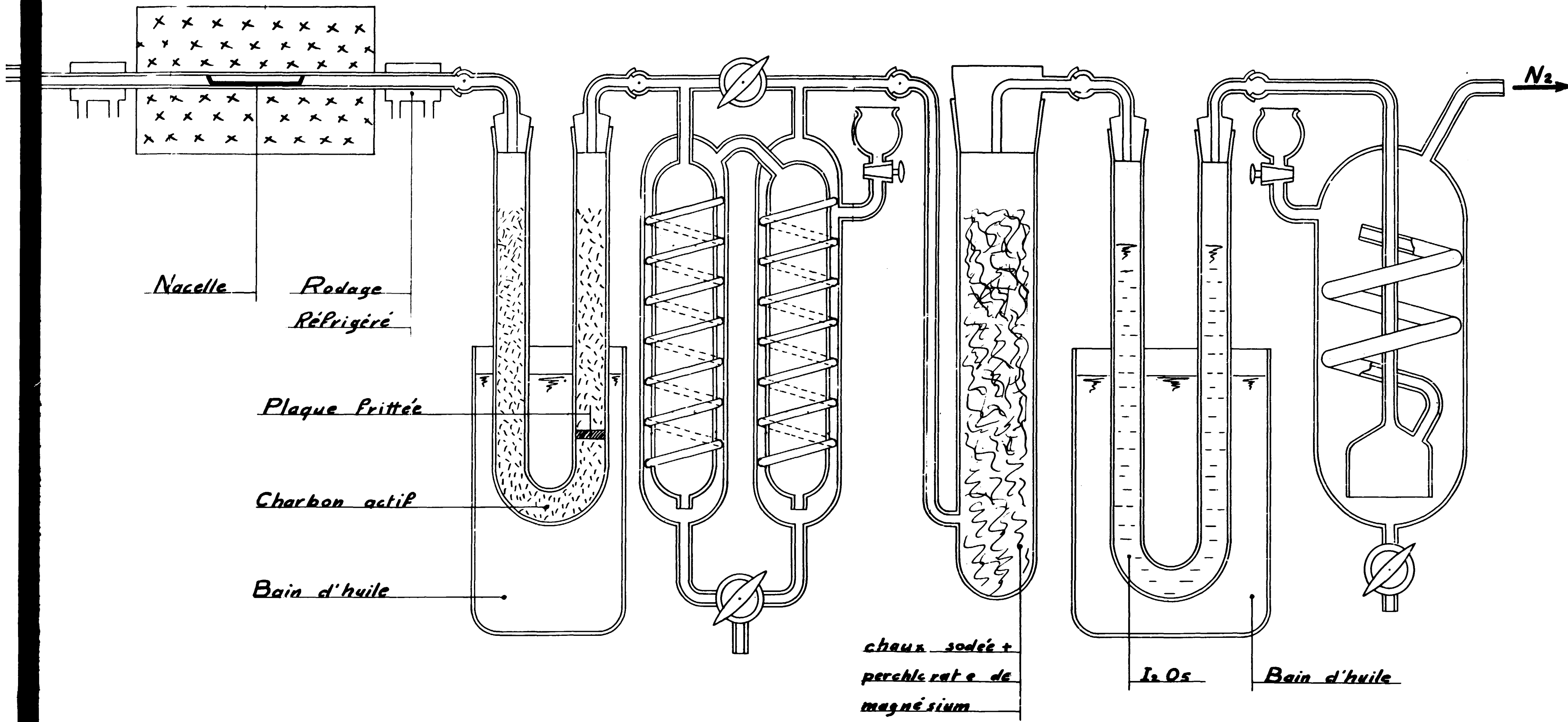
#### BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] BAUDIN G. , BESSON J. , BLUM P. , TRAN-VAN-DANH  
Analytica Chemica Acta (sous presse)
  
- [ 2 ] KLEINER K. E.  
Ukr. Khim. Zhur 22, 1956, 809
  
- [ 3 ] KLEINER K. E. , MARKOVA  
Ukr. khim. Zhur 23, 1927, 236
  
- [ 4 ] KLEINER K. E. , OBOLONCHIK N. V.  
Ukr. Khim. Zhur 25, 1959, 370
  
- [ 5 ] PASCAL P.  
Nouveau traité de chimie minérale  
Masson Paris 1951, XIII, 1148
  
- [ 6 ] BREWER L.  
Rapport A. E. C. D. n° 2307

*Manuscrit reçu le 21 février 1964*







(E)

(F)

(G)

(H)

(I)

(J)



## LEGENDE

- Ⓐ Four purificateur de l'azote
- Ⓑ Absorbent à gel de silice
- Ⓒ Absorbent à gel de silice, chaux sodée, chlorure de calcium
- Ⓓ Réservoir de réactif. ( $S_2Cl_2$ )
- Ⓔ Four de réaction
- Ⓕ Tube en U avec plaque frittée branche droite
- Ⓖ Fiole de titrage
- Ⓗ Absorbent à chaux sodée, perchlorate de magnésium
- Ⓙ Tube en U contenant  $I_2O_5$
- ⓰ Absorbent contenant KI



**FIN**