



RAPPORTS C. E. A.

n^{os} 150, 151, 153, 154, 155, 156 et 157

OCTOBRE 1952

COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Service de Documentation
Laboratoires du Fort de Châtillon
Fontenay-aux-Roses

TABLE DES MATIÈRES

- Rapport C. E. A. n° 150 TROCHERIS M.
Introduction à l'étude comparée du modèle nucléaire de M. Mayer et des désintégrations β des noyaux.
J. Phys. Radium, Fr. 1952, **13**, p. 299-307.
- Rapport C. E. A. n° 151 JACROT B., NETTER F., TYRODE F.
Evaluation du taux d'absorption de neutrons en cours de ralentissement pour un échantillon plat.
C. R. Acad. Sci. Fr. 1952, **234**, p. 2077-2079.
- Rapport C. E. A. n° 153 COHEN R., COTTON E., LEVEQUE A.
Mesure du rapport des sections efficaces de fission par neutrons thermiques de ^{239}Pu et de l'uranium naturel.
C. R. Acad. Sci. Fr. 1952, **234**, p. 2355-2357.
- Rapport C. E. A. n° 154 NETTER F., TYRODE F.
Détermination par la méthode de modulation d'une pile de divers effets dus à l'absorption de neutrons en cours de ralentissement.
C. R. Acad. Sci. Fr. 1952, **234**, p. 2448-2450.
- Rapport C. E. A. n° 155 MOREAU J., PEREZ Y JORBA J.
Etude des spectres β^- de ^{90}Y , ^{91}Y , ^{142}Pr , ^{86}Rb .
C. R. Acad. Sci. Fr. 1952, **235**, p. 38-40.
- Rapport C. E. A. n° 156 COHEN R., COTTON E., LEVEQUE A.
Mesure du rapport des sections efficaces de fission par neutrons thermiques de ^{239}Pu et de l'uranium naturel. II.
C. R. Acad. Sci. Fr. 1952, **235**, 1-2, 159-161.
- Rapport C. E. A. n° 157 HURE J., KREMER M., LE BERQUIER F.
Dosage gravimétrique rapide du béryllium dans les béryls.
Anal. Chim. Acta. 1952, **7**, 6, 37-41.

DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE RAPIDE DU BÉRYLLIUM DANS LES BÉRYLS

par

J. HURÉ, M. KREMER ET F. LE BERQUIER

*Commissariat à l'Energie Atomique, Service de Chimie Appliquée, Fontenay-aux-Roses
(France)*

Cette étude a été faite à la suite de la publication de PRIBIL ET KUCHARSKY¹ qui ont étudié la précipitation de l'hydroxyde de béryllium par l'ammoniaque en présence de complexon II.

Les auteurs ont constaté que l'hydroxyde de béryllium précipite quantitativement alors que la plupart des métaux di et trivalents sont fortement complexés et restent en solution.

Ils ont appliqué leurs essais à l'analyse des béryls, mais la gravimétrie du béryllium sous forme d'oxyde présente quelques inconvénients:

Adsorption d'impuretés par l'hydroxyde.

Légèreté du précipité qui nécessite l'attaque d'un poids plus grand de minerai.

Dans le cas où le béryl contient des phosphates, une séparation préalable de ceux-ci devient nécessaire.

C'est pourquoi, reprenant l'idée de PRIBIL ET KUCHARSKY, nous avons préféré orienter nos essais sur la précipitation du phosphate d'ammonium et de béryllium en présence de complexon.

I. ESSAIS SYNTHÉTIQUES

Réactifs

1. *Chlorure de béryllium*: 1.25 g de métal spectrographiquement pur est attaqué par 25 ml d'acide chlorhydrique R.P. concentré. La solution est diluée à 1,000 ml par l'eau distillée.

2. *Chlorure d'aluminium*: 12.4 g de métal sont attaqués par HCl concentré. La solution est étendue à 1,000 ml par l'eau distillée.

3. *Chlorure ferrique*: du chlorure ferrique R.P. est mis en solution dans l'eau. Le dosage du fer comme oxyde donne: 2.2 g de fer par 1,000 ml de solution.

4. *Chlorure de calcium*: 1.25 g de métal est attaqué par l'acide chlorhydrique et dilué à 1,000 ml.

5. *Complexon II* (de la maison Siegfried, Zofingue-Suisse): 30 g de complexon

Bibliographie p. 41.

sont mélangés avec un peu d'eau distillée. On ajoute de l'ammoniaque concentrée jusque vers pH 5 et on dilue avec de l'eau distillée à 200 ml.

6. *Phosphate mono-ammonique R.P.*: solution aqueuse à 20 %.

7. *Acétate d'ammonium R.P.*: solution aqueuse à 15 %.

8. *Tampon acétique*: acétate d'ammonium $M/2$ }
acide acétique $M/2$ } 1,000 ml

9. *Eau de lavage*: eau distillée contenant 5 % de tampon acétique et ajustée au pH de précipitation du phosphate à l'aide d'un pH mètre: pH = 5.0-5.2-5.5.

A. *Précipitation du phosphate d'ammonium et de béryllium en présence de complexon II*

A 10 ml de la solution de chlorure de béryllium sont ajoutés:

— 5 ml de phosphate mono-ammonique

— 5 ml de complexon.

La solution est amenée d'abord vers pH 2 avec l'ammoniaque 4N (1/3), puis au pH voulu avec l'acétate d'ammonium. (Les pH sont ajustés au pH mètre). (pH = 5.0-5.2-5.5)

Elle est diluée à 100 ml et portée à ébullition pendant 2 minutes. On la laisse reposer au bain-marie pendant 1/2 heure. On filtre sur papier filtre à filtration lente et lave 2 ou 3 fois avec la solution de lavage.

Le filtre contenant le précipité est remis dans le bécher qui a servi à la précipitation. Le précipité est redissous par un peu d'acide chlorhydrique 6N (1/2) chaud et une deuxième précipitation est effectuée dans les mêmes conditions que la première, mais en ajoutant seulement 1 ml de phosphate mono-ammonique. Dans les deux précipitations, on doit veiller à ce que le précipité soit bien cristallisé avant de le filtrer. On filtre et lave avec la solution de lavage jusqu'à disparition des chlorures.

On calcine dans un creuset de silice à 900-1000°.

Be théorique mg	pH	Be trouvé	erreur (mg) Be
12.50	5.0	12.48	— 0.02
12.50	5.2	12.58	+ 0.08
12.50	5.5	12.43	— 0.07

B. *Précipitation du béryllium en présence de sels d'aluminium, fer, calcium*

Nous recommençons les essais précédents en ajoutant à la solution de chlorure de béryllium des quantités variables de sels d'aluminium, de fer trivalent et de calcium.

Bibliographie p. 41.

Nous faisons varier la concentration de complexon et nous adoptons comme pH de précipitation du phosphate: pH = 5.0.

Sur les pyrophosphates de béryllium, l'analyse spectrographique ne décèle aucune trace d'aluminium, fer ou calcium.

Be théorique mg	Complexon ml	Al ⁺³ mg	Fe ⁺³ mg	Ca ⁺² mg	Be mg trouvé	erreur (mg) Be
12.50	1ère précip. phosp. } 5	25	—	—	12.61	+ 0.11
	2ème précip. phosp. } 5					
12.50	1ère : 10 2ème : 5	25	—	—	12.46	— 0.04
12.50	1ère : 15 2ème : 5	50	—	—	12.48	— 0.02
12.50	1ère : 15 2ème : 5	50	—	—	12.54	+ 0.04
12.50	1ère : 15 2ème : 5	—	6.60	—	12.45	— 0.05
12.50	1ère : 10 2ème : 5	—	13.2	—	12.52	+ 0.02
12.50	1ère : 10 2ème : 5	—	—	6.25	12.46	— 0.04
12.50	1ère : 10 2ème : 5	—	—	12.5	12.57	+ 0.07

II. APPLICATIONS: ANALYSES DES BÉRYLS

A la suite de ces essais, nous sommes passés directement au dosage du béryllium dans les béryls. Les béryls sur lesquels nous avons travaillé avaient été analysés par deux méthodes:

1°. Une méthode colorimétrique d'après MEECK ET BANKS².

2°. Une méthode gravimétrique qui utilise, après une séparation à l'oxine, la précipitation de phosphate d'ammonium et de béryllium à pH 5.0.

Le minerai est broyé finement jusqu'à passage sans refus à la maille 200. Après quartage, on fait une prise de 0.5 g du minerai. On le mélange intimement avec 5 g de peroxyde de sodium R.P. dans un creuset de nickel.

Bibliographie p. 41.

Le frittage se fait au four électrique à une température de 550 à 580° pendant 3/4 d'heure.

La masse est reprise dans un bécher avec un peu d'eau distillée. Le creuset de nickel est d'abord rincé avec de l'eau distillée, puis avec un peu d'acide chlorhydrique normal (1/12). La solution est acidifiée par l'acide chlorhydrique et mise à bouillir quelques minutes.

On ajoute alors 15 ml d'acide perchlorique R.P. concentré et on évapore la solution à sec pour insolubiliser la silice.

Le résidu est repris par 10 ml d'acide chlorhydrique 6N (1/2). On chauffe à ébullition, puis on dilue par 30 ml d'eau. On filtre sur papier filtre à filtration rapide et lave avec de l'eau chaude contenant 2 % d'acide chlorhydrique.

Le résidu de silice est calciné dans un creuset de platine. On ajoute ensuite dans le creuset 2 ml d'acide sulfurique normal (1/36) et 5 ml d'acide fluorhydrique concentré et évapore à sec au bain de sable. Le résidu est repris par 5 ml d'acide sulfurique 4N (1/9) en chauffant doucement. Généralement tout se redissout. S'il reste un insoluble, on évapore à sec à nouveau sans filtrer et on finit par une fusion au pyrosulfate de potassium ou sodium.

La reprise de la fusion au pyrosulfate ou la reprise par l'acide sulfurique sont ajoutées au premier filtrat. La solution est ramenée à 100 ml par évaporation. On y ajoute 10 ml de complexon II, 5 ml de phosphate mono-ammonique et on fait la précipitation du phosphate d'ammonium et de béryllium comme il a été indiqué précédemment.

Pour la deuxième précipitation, il est seulement ajouté 5 ml de complexon et 1 ml de phosphate mono-ammonique.

Le précipité est calciné à 900-1000° et pesé comme pyrophosphate de béryllium: $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Les résultats trouvés par les diverses méthodes sont consignés dans le tableau suivant:

Gravimétrie BeO %	Colorimétrie BeO %	Méthode au Complexon - BeO %
12.60	12.30	12.55
11.90	11.90	11.95
11.20	10.95	11.15

III. CONCLUSION

En conclusion, nous pouvons affirmer que cette étude réalise un progrès sur la gravimétrie classique et donne des résultats excellents avec une précision d'au moins 2 % (erreur relative).

L'analyse spectrographique faite sur les pyrophosphates de béryllium montre, en outre, que ces précipités sont très propres et n'ont entraîné aucune impureté.

Bibliographie p. 41.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier M. le Professeur G. CHARLOT (Paris) qui nous a aidé de ses conseils.

RÉSUMÉ

Après attaque du béryl par frittage du minéral broyé avec le peroxyde de sodium et élimination de la silice, le béryllium est précipité directement dans le filtrat par le phosphate mono-ammonique en présence de complexon II ou acide éthylène diamino-tétra-acétique.

Le complexon II complexe et retient en solution les autres métaux contenus dans le béryl, mais permet la précipitation quantitative du phosphate d'ammonium et de béryllium qui est calciné à 1000° et pesé comme pyrophosphate de béryllium: $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

SUMMARY

After attacking the beryl by fusing the powdered mineral with sodium peroxide and eliminating silica, beryllium is precipitated directly in the filtrate by mono-ammonium phosphate in the presence of complexon II or ethylene diamino-tetra-acetic acid.

Complexon II forms complexes and retains in the solution the other metals contained in beryl, but permits the quantitative precipitation of ammonium phosphate and beryllium which is calcined at 1000° and weighed out as beryllium pyrophosphate, $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Bestimmung des Berylliums in Beryll wird das Mineral gemahlen und durch Fritten mit Natriumperoxyd aufgeschlossen; die Kieselsäure wird entfernt und das Beryllium direkt im Filtrat mit primärem Ammoniumphosphat in Gegenwart von Komplexon II, oder Äthylendiamin-tetraessigsäure gefällt. Das Komplexon II hält die anderen im Beryll enthaltenen Metalle als Komplexverbindungen in Lösung, gestattet aber die quantitative Fällung des Ammonium-Beryllium-Phosphates, welches bei 1000° geglüht und als Beryllium-Pyrophosphat $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewogen wird.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R. PRIBIL ET J. KUCHARSKY, *Coll. Trav. Chim. Tchécosl.*, 15 (1950) 3 et 132.
- ² H. V. MEECK ET C. V. BANKS, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 1512.

Reçu le 19 mars 1952