

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

VIII. DOSAGE DU SODIUM*

par

M^{lle} THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL*Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)*

Les composés suivants du sodium :

Chlorure

Perchlorate

Sulfate

Antimoniate

Magnésium-uranylacétate

Zinc-uranylacétate

Nitrite triple de bismuth, césium et sodium

qui ont été proposés pour le dosage gravimétrique du sodium font l'objet de cette étude. Leur pyrolyse, suivie photographiquement à l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, fournit les résultats qu'on va lire.

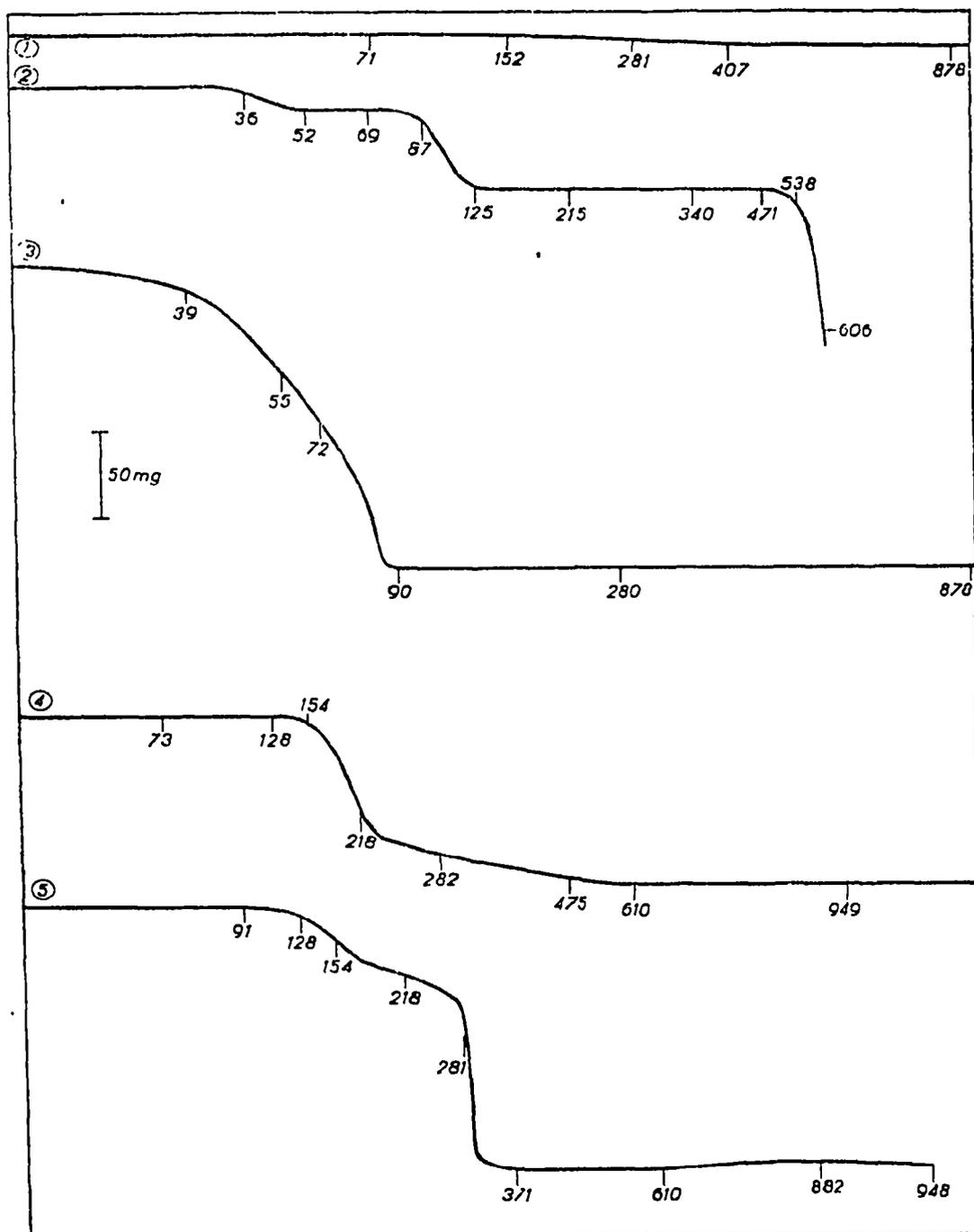
A. CHLORURE

Le produit de l'attaque du carbonate de sodium par l'acide chlorhydrique perd régulièrement l'excès de cet acide et d'eau jusqu'à 407°. On observe alors un poids rigoureusement constant jusqu'à 878°.

B. PERCHLORATE

Une solution de chlorure de sodium est traitée par un excès d'acide perchlorique à 72 % ; puis, on élimine, par chauffage, l'excès de ce dernier. Le sel qui nous a servi de point de départ a la formule $\text{ClO}_4\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sa courbe de pyrolyse (Fig. 2) montre que la déshydratation est complètement achevée à 130°, avec palier à poids constant entre 50° et 81°. (Remarquons que 50° correspond sensiblement à la température d'eutexie du monohydrate et du sel anhydre). Ce dernier est alors stable jusqu'à 471°. On conseille généralement de faire la pesée après séchage à 350°, ce qui est correct, mais le domaine d'existence du perchlorate est assez vaste pour que l'on puisse choisir toute autre température. A partir de 471°, la

* Pour VII, voir TH. DUVAL ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 57.



Courbes de pyrolyse des sels de sodium.

Fig. 1. Chlorure, Fig. 2. Perchlorate; Fig. 3. Sulfate, Fig. 4. Antimoniote; Fig. 5. Sel de STRENG

dissociation commence et devient tumultueuse à 538°. Le chlorure anhydre s'obtient au-dessus de 620° environ.

C. SULFATE

Ce corps est préparé en attaquant le carbonate de sodium par l'acide sulfurique. On enregistre la perte de poids des cristaux qui commence dès la température ordinaire. Le point d'eutexie de 32°45 n'est marqué par aucun accident de la courbe (Fig. 3). A 72°, celle-ci présente un point d'inflexion; il correspond à $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 4.75 \text{H}_2\text{O}$. La déshydratation s'achève à 90° et le palier correspondant du sel anhydre se maintient horizontalement jusqu'au-dessus de 878°.

D. ANTIMONIATE

Ce sel, écrit d'après la notation de PAULING¹ $[\text{Sb}(\text{OH})_6]\text{Na}$ retient des quantités d'eau variables suivant les conditions de sa préparation. Celui qui nous concerne est précipité à chaud à l'aide d'une solution chaude de "pyroantimoniate" de potassium et de chlorure de sodium et correspond à $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 6.07\text{H}_2\text{O}$. Il commence à se déshydrater à 128°. La courbe (Fig. 4) montre que les deux-tiers de l'eau sont évacués vers 225°, où l'on observe une brisure nette. Le dernier tiers s'en va plus lentement et la déshydratation est complètement achevée à 600°. Le résidu SbO_3Na conserve un poids constant depuis cette température jusqu'à 950°. Sur la structure des antimoniates établie à l'aide des spectres d'absorption infrarouges et des spectres RAMAN, on se reportera à notre travail, en cours de publication dans un autre recueil.

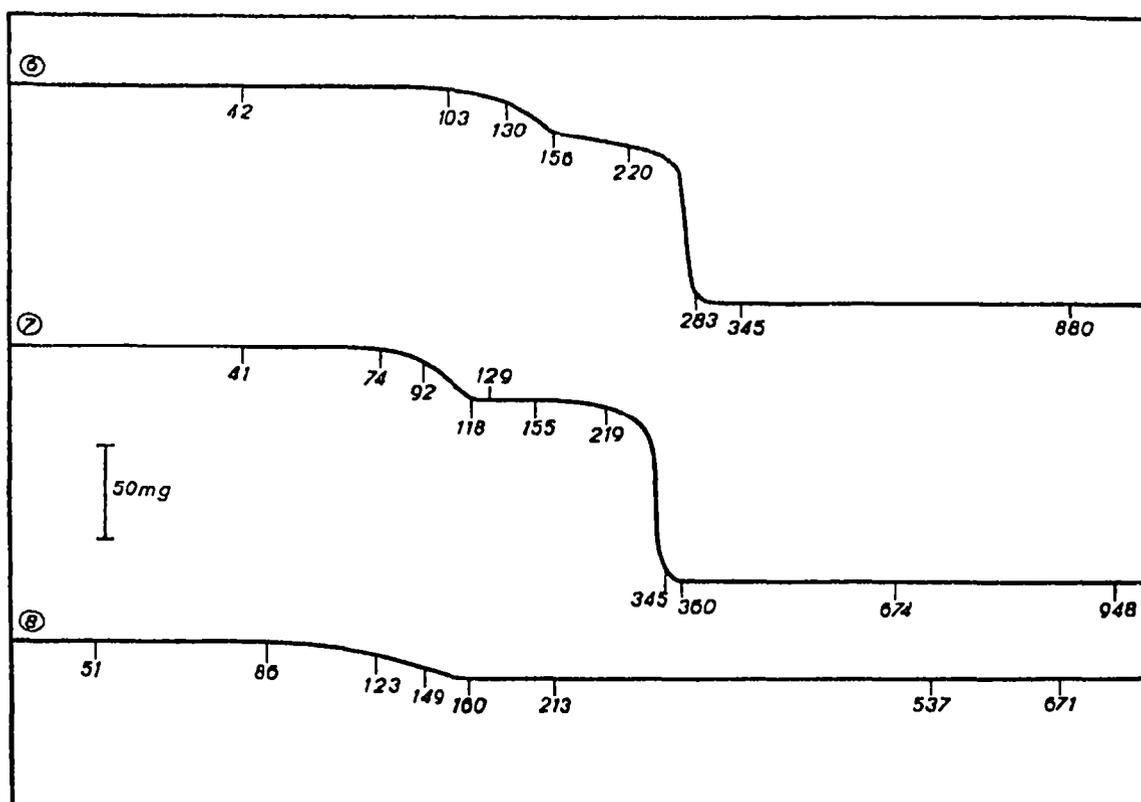
E. MAGNÉSIUM-URANYLACÉTATE

Précipitation par le réactif de BLANCHETIÈRE. Le poids moléculaire de l'ordre de 1500 a toujours rendu difficile la connaissance exacte de la teneur en eau, d'autant plus, comme nos enregistrements le montrent, qu'il est impossible de préparer le sel anhydre sans perte d'acide acétique. Ce sel, comme CHARONNAT² l'a montré par application de la méthode de l'un de nous, correspond à la formule complexe $[\text{Mg}\{\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{-CO}_2)_3\}_3]\text{Na}$. Les cristaux précipités n'ont pas une composition constante. Ils contiennent entre 6 et 9 molécules d'eau. L'enregistrement choisi pour la Fig. 5 correspond à un précipité fait à 20°. Il renferme très sensiblement 6.5 H_2O . Jusqu'à 91°, le poids reste bien constant. A 110°, nombre qui est généralement fourni pour température de séchage, la perte d'eau est encore faible mais mesurable sur le papier photographique. Nous ne pouvons pas prendre en considération l'observation de WYROUBOFF³, d'après laquelle le

¹ L. PAULING, *J. Am. Ch. Soc.*, 55 (1933) 1895 et 3052.

² A. CHARONNAT, *Bull. Soc. chim.*, 5 (1938) 205.

³ G. WYROUBOFF, *Bull. Soc. franc. Min.*, 24 (1901) 93.



Courbes de pyrolyse des sels de sodium:
 Fig. 6. Magnésium-uranylacétate (Méthode KAHANE); Fig. 7. Zinc-uranylacétate, Fig. 8.
 Nitrite triple de bismuth, césium et sodium

sel ne serait pas encore déshydraté à 200°; à cette température, une bonne partie de l'acide acétique a déjà disparu depuis la brisure figurée sur la courbe à 170°. La destruction de 9 molécules d'acide acétique en même temps que le gain de 21/2 atomes d'oxygène, s'effectue jusqu'à 360° avec caractère nettement explosif à partir de 275°. Le résidu a rigoureusement la composition indiquée par KAHANE, soit $1/2 \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7\text{Mg}$. On peut le peser sous cette forme jusqu'à 745°. Là, nous constatons un fait que nous croyons nouveau; il regagne du poids (et le gain ne peut être dû qu'à l'oxygène) jusqu'à 882°; après quoi, la courbe descend très lentement. Ce gain peut produire des ortho-uranates, ce qui nous semble peu probable à cette température, ou bien, les pyro-uranates se dissocient, l'uranium passant à la forme U_3O_8 (avec perte de poids) et l'oxyde de sodium, à la forme peroxyde (avec gain). Nous enregistrons alors la différence de deux effets inverses. En conclusion, le sel de STRENG est un mélange variable d'hydrates. Les facteurs d'analyse que l'on peut fournir n'ont pas beaucoup de signification. Si la précipitation est effectuée rigoureusement à 20°, la composition s'accorde assez bien

avec $6.5\text{H}_2\text{O}$ et l'on peut peser le mélange global d'hydrates après séchage jusqu'à 91° . Il est beaucoup plus rigoureux de chauffer le précipité entre 360° et 745° et de peser le mélange des deux pyro-uranates qui est indépendant de la température initiale de précipitation. Le facteur analytique pour le sodium, 0.0247, est moins favorable mais on connaît la constitution du corps pesé.

Précipitation par le réactif de KAHANE. Nous avons suivi rigoureusement le mode opératoire mis au point par ce chimiste⁴. La préparation a été effectuée dans une solution de chlorure de sodium à 20° , avec le réactif hydro-alcoolique préparé depuis 48 heures et récemment filtré. Les courbes obtenues avec différents teneurs en sodium sont comparables entre elles et avec la précédente. Les précipités ne contiennent pas exactement 8 molécules d'eau. A partir de 103° (Fig. 6), celles-ci disparaissent; on n'observe aucun palier de sel anhydre, mais, seulement une brisure à 156° . L'acide acétique part d'abord lentement jusqu'à 250° , puis la destruction devient à peu près instantanée. A partir de 305° , se manifeste le palier horizontal du pyro-uranate double. Sur l'un de nos enregistrements, la perte d'acide acétique est si rapide que le gain d'oxygène nécessaire pour donner les groupes U_2O_7 n'a pu se faire simultanément et la courbe doit remonter pour gagner son palier horizontal. Jusqu'à 880° , nous n'avons pas observé, comme avec la Fig. 5 une ascension indiquant un gain d'oxygène, les vitesses de chauffage étant cependant les mêmes. Là encore, nous estimons que la plus grande valeur de ce dosage bien classique, est obtenue en pesant le solide $1/2 \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot \text{U}_2\text{O}_7\text{Mg}$, notre appareil nous ayant révélé que le coefficient analytique du sodium tiré du sel hydraté n'est pas rigoureusement constant.

F. ZINC-URANYLACÉTATE

Le précipité de formule $[\text{Zn}\{\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{-CO}_2)_3\}_n]\text{Na} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est préparé suivant les indications du livre *Organic reagents for Metals*⁵ à partir d'une solution neutre de chlorure de sodium. La courbe de pyrolyse (Fig. 7) montre une partie rigoureusement rectiligne jusqu'à 75° ; c'est le domaine d'existence du mélange d'hydrates. De 75° à 118° , le sel complexe perd ses molécules d'eau. Le palier du sel anhydre est si exigü que la pesée sous cette forme reste délicate; il convient alors d'opérer de 118° à 125° ; l'acide acétique disparaît alors lentement jusqu'à 219° , puis, brusquement, pour se terminer à 360° . Le résidu solide est alors le pyro-uranate double $1/2 \text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot \text{U}_2\text{O}_7\text{Zn}$, dont le poids se maintient constant jusqu'à 674° . La courbe se relève alors légèrement jusqu'à 948° sans doute pour la même raison que le sel de STRENG.

La Figure 7 se rapporte à un complexe préparé à 20° qui contient, non pas 6, mais, 7.2 molécules d'eau. La teneur en eau au départ oscille encore entre 6 et 9 molécules. Nous avons donc affaire à un mélange; par suite, les facteurs d'analyse habituellement fournis doivent être acceptés sous toute réserve. La seule partie

⁴ E. KAHANE, *Bull. soc. chim.*, 47 (1930) 382.

⁵ Hopkin and Williams Ltd., London 1946, 4th Edition, p. 158.

solide du graphique est la région 360–674° qui correspond au pyro-uranate double et à partir duquel, on peut remonter par le calcul au poids de l'acétate complexe. C'est pourquoi nous proposons d'appliquer à ce dosage la méthode automatique mise au point par l'un de nous⁶, pour obtenir des résultats gravimétriques précis.

G. NITRITE TRIPLE DE BISMUTH, CÉSIUM ET SODIUM

Le précipité de formule $6\text{NO}_2\text{Na}$, $9\text{NO}_2\text{Cs}$, $5(\text{NO}_2)_3\text{Bi}$ est obtenu suivant la méthode de BALL⁷. Cet auteur indique le séchage des aiguilles jaunes obtenues, pendant 15 minutes, à 100°. En réalité, à cette température, la courbe (Fig. 8) est encore décroissante; le palier de poids constant n'est vraiment obtenu qu'à 160°. Il est remarquable que ce nitrite triple qui est sûrement un complexe, se montre encore stable à 670°. Il est devenu jaune d'or à cette température.

La perte de poids initiale des cristaux est de l'ordre de 1/50. Elle a pu échapper aux quelques auteurs qui ont étudié ce composé. Il ne peut donc s'agir que d'eau de cristallisation correspondant à 3 ou 4 molécules, affirmation basée sur la température de départ de cette eau et sur la netteté initiale des cristaux. En raison du poids moléculaire élevé, soit 3759, il nous est impossible de préciser davantage; quel que soit le nombre de molécules d'eau au départ, la pesée du résidu constitue une excellente méthode — peu connue d'ailleurs — de dosage du sodium.

RÉSUMÉ

Cette étude thermogravimétrique nous a permis de préciser un grand nombre de points relatifs au dosage correct du sodium. Notre attention s'est surtout portée sur les acétates triples que nous conseillons de peser seulement à l'état de pyro-uranates. La méthode de BALL, moins classique que les autres, mériterait une plus grande attention de la part des analystes.

SUMMARY

This thermogravimetric study has enabled the authors to specify a large number of points of detail in connection with the correct determination of sodium. Their attention has been particularly directed to the triple acetates, which they recommend should be weighed only in the form of pyro-uranates. The method of BALL, less classical than the others, would merit greater attention on the part of analysts.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende thermogravimetrische Untersuchung hat es uns ermöglicht eine Anzahl Punkte, die die genaue Natriumbestimmung betreffen, zu präzisieren. Unsere Aufmerksamkeit war vor allem auf die Tripelazetate gerichtet. Wir raten an, sie nur als Pyro-uranate zu wagen. Die Methode von BALL, die weniger klassisch ist als die anderen, verdiente von der Seite der Analytiker grossere Aufmerksamkeit.

Reçu le 20 novembre 1947

⁶ CL. DUVAL, *Compt. rend.*, 224 (1947) 1824

⁷ W. C. BALL, *J. Ch. Soc.*, 95 (1909) 2126; 97 (1910) 1408.