

SUR LA THERMOGRAVIMÉTRIE DES PRÉCIPITÉS ANALYTIQUES

XI. DOSAGE DU RUBIDIUM*

par

M^{lle} THÉRÈSE DUVAL ET CLÉMENT DUVAL,

Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, Paris (France)

Les sels suivants de rubidium:

Chlorure
Perchlorate
Sulfate
Hexanitritocobaltate (Cobaltinitrite)
Hexachlorostannate (Stannichlorure)
Hexachloroplatinate (Platichlorure),

retenus pour son dosage pondéral, font l'objet de cette étude de pyrolyse.

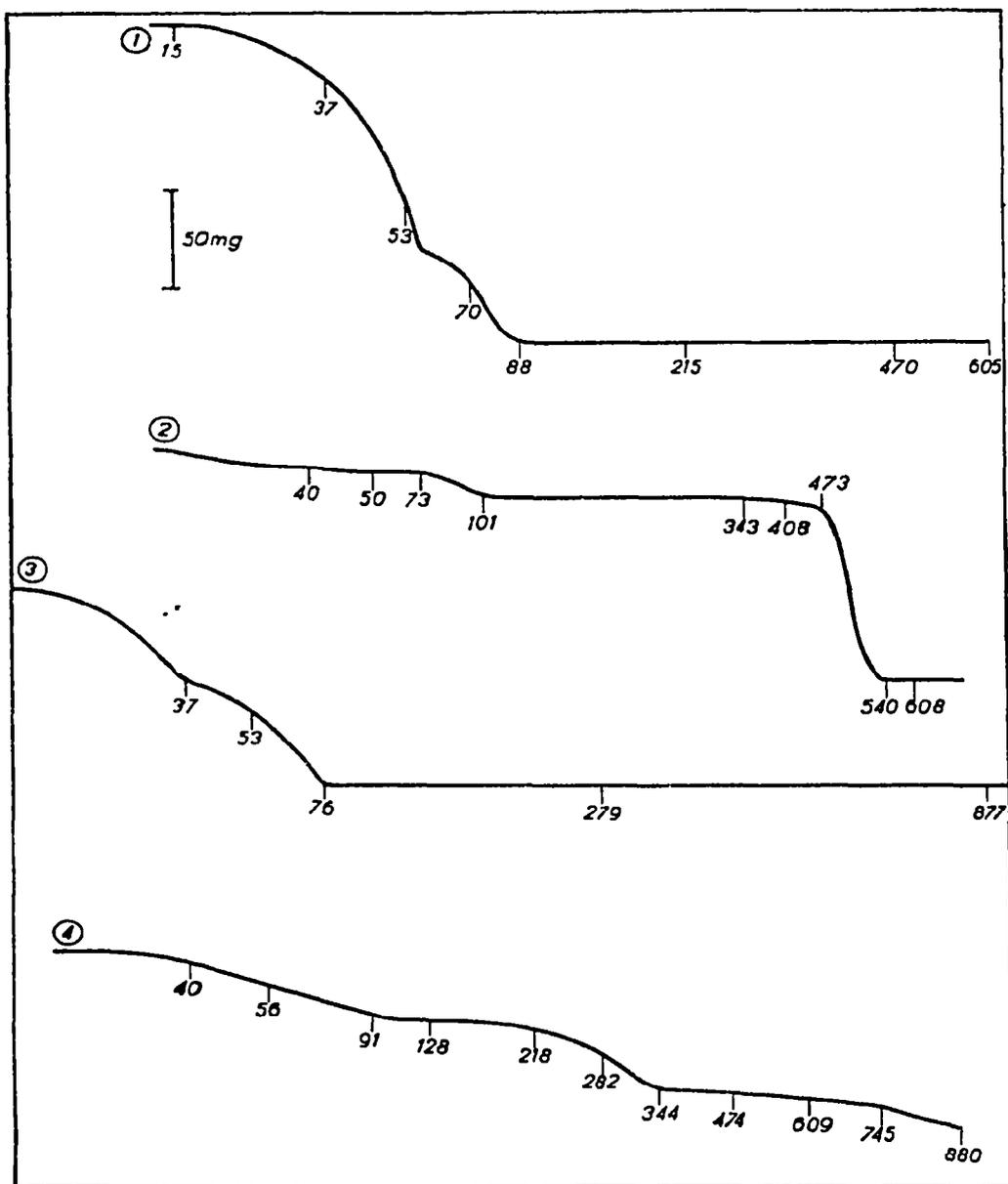
A. CHLORURE

Nous avons utilisé le produit de l'attaque du carbonate de rubidium par l'acide chlorhydrique. Le produit acide et humide n'acquiert un poids constant qu'à 88° avec un changement de pente à 58° (Fig. 1). On n'observe pas de perte par vaporisation vers 500°. On peut sécher le chlorure de rubidium entre 88° et 605°.

B. PERCHLORATE

Ce sel, ClO_4Rb , est obtenu en soumettant le chlorure de rubidium à l'action de l'acide perchlorique dilué et lavant le résidu avec l'éthanol. Sa courbe de chauffage (Fig. 2) est décroissante jusqu'à 95°, ce qui indique le départ d'eau et d'acide résiduel. Le produit anhydre donne un palier horizontal qui s'étend jusqu'à 343°. A 408°, la perte est insignifiante (environ 1/300). Vers 473°, la réaction explosive se déclare pour s'achever à 530°. Alors, commence le palier également horizontal du chlorure anhydre. On peut donc sécher le perchlorate entre 100° et 400° avant pesée.

* Pour X, voir TH. DUVAL ET CL. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 2 (1948) 105.



Courbes de pyrolyse des sels de rubidium :
 Fig. 1. Chlorate, Fig. 2. Perchlorate, Fig. 3. Sulfate neutre; Fig. 4. Sulfate acide

C. SULFATE

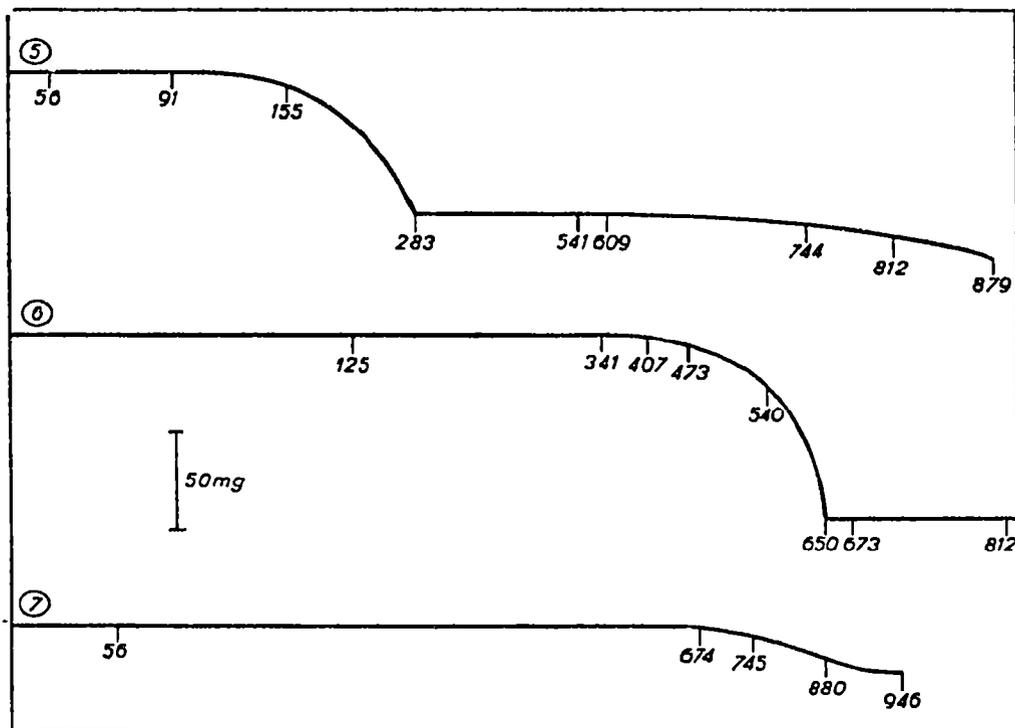
Le produit de l'attaque du chlorure de rubidium par l'acide sulfurique étendu perd son humidité jusqu'à 76°. Le palier du sulfate anhydre s'étend alors horizon-

talement jusqu'à 877°. Nous n'observons pas de perte de poids par volatilisation à cette température (Fig. 3).

Si maintenant, on attaque par l'acide sulfurique, l'hydrogénocarbonate CO_3HRb , la courbe tracée (Fig. 4) est beaucoup moins simple. Elle décroît d'une manière irrégulière. L'humidité disparaît jusqu'à l'obtention de l'hydrogénosulfate SO_4HRb qui se traduit d'une façon peu précise entre 128° et 218° par un changement de courbure. La zone d'existence du pyrosulfate $\text{S}_2\text{O}_7\text{Rb}_2$ semble se manifester à partir de 344°, après départ d'une nouvelle molécule d'eau entre deux molécules d'hydrogénosulfate. L'évacuation de l'anhydride sulfurique est alors très lente et ne s'achève que vers 880°, température au-dessus de laquelle apparaît le sulfate neutre.

D. HEXANITRITOCOBALTATE

Le précipité $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6](\text{Rb}, \text{Na})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, formé de l'action du chlorure ou du sulfate de rubidium sur la solution aqueuse de cobaltinitrite de sodium n'a pas de formule fixe, tant au point de vue de la teneur en eau que du rapport Rb/Na. La courbe de chauffage (Fig. 5) est décroissante dès la température ordinaire et jusqu'à 283°. Dans ce domaine, il y a perte de l'eau de cristallisation et le



Courbes de pyrolyse des sels de rubidium :
Fig. 5. Hexanitritocobaltate; Fig. 6. Hexachlorostannate; Fig. 7. Hexachloroplatinate

complexe s'hydrolyse, perdant trois groupements NO_2 . Il n'y a aucune discontinuité indiquant la production de corps anhydre. De 283° à 550° , on observe un palier bien horizontal, mais, il se rapporte à un mélange CoO , NO_3Rb , NO_3Na , constant pour une même expérience mais, variable d'une précipitation à l'autre. On ne peut donc pas l'utiliser pour la gravimétrie du rubidium, mais seulement, pour la séparation de la somme $\text{Rb} + \text{Na}$. Au dessus de 550° , commence une perte de poids régulière qui est la résultante de plusieurs phénomènes: perte de NO_2 chez les nitrates de rubidium et de sodium, transformation de ces métaux en oxydes et en peroxydes, oxydation plus avancée du cobalt en Co_3O_4 , puis redissociation en CoO . Le résidu est brun noir. Le résultat de son analyse complète ne signifie rien d'intéressant pour le but de notre étude.

E. HEXACHLOROSTANNATE

D'après L. FRESSENIUS¹, ce sel de formule $[\text{SnCl}_6]\text{Rb}_2$ se prépare en mélangeant une solution alcoolique de chlorure stannique avec la solution chlorhydrique concentrée de chlorure de rubidium; après repos de 12 heures, on filtre et lave le précipité avec l'alcool absolu. La courbe de pyrolyse (Fig. 6) présente la curieuse singularité de traduire une augmentation de poids régulière jusqu'à 341° . A cette température, l'augmentation est 4 mg relativement à un poids initial de 224.3 mg. Le sel correspondant de césium produit le même effet, mais d'une façon moins marquée. Il ne peut s'agir que d'un gain d'oxygène et la production des perstannates n'a été signalée, jusqu'ici, qu'à la faveur de l'eau oxygénée. Le chlorure stannique employé était fraîchement distillé mais il est difficile, au cours de la manipulation, d'empêcher une hydrolyse et c'est sans doute, la trace d'oxyde stannique surchargeant le précipité qui produit cette anomalie.

La décomposition de l'hexachlorostannate (stannichlorure) commence nettement vers 407° pour s'achever vers 650° ; il se dégage du chlore et du tétrachlorure d'étain. Le résidu, formé de chlorure de rubidium et d'oxyde stannique, se traduit par un palier horizontal de 650° à 812° . A notre avis, en raison des incertitudes nombreuses sur l'interprétation de cette courbe, on ne peut recommander le stannichlorure pour un dosage gravimétrique précis du rubidium.

La quantité d'oxyde stannique résiduel est fonction de l'hydrolyse manifestée au cours des opérations analytiques; le résidu entre 650° et 812° n'a donc pas une composition constante.

F. HEXACHLOROPLATINATE

Ce sel est obtenu en soumettant le chlorure de rubidium à l'action de l'acide hexachloroplatinique (platichlorhydrique) et lavant avec l'éthanol. Il est stable jusqu'à 674° (Fig. 7). La perte de 4 atomes de chlore sur 6 s'achève lentement vers 1000° . Le résidu est formé de platine et de chlorure de rubidium, ce dernier commençant alors à se sublimer.

¹ L. FRESSENIUS, *Z. anal. Ch.*, 86 (1931) 187.

RÉSUMÉ

A l'aide de la thermobalance de CHEVENARD, les auteurs ont tracé la courbe de pyrolyse des composés suivants du rubidium: chlorure, perchlorate, sulfate, hexanitritocobaltate, hexachlorostannate, hexachloroplatinate; ils ont précisé les températures commençantes de dissociation de ces corps, montré le comportement différent du sulfate neutre et du sulfate acide, prouvé que l'hexanitritocobaltate (cobaltinitrite) ne pouvait pas servir en gravimétrie et que l'hexachlorostannate (stannichlorure) exigeait des conditions particulières de préparation pour fournir des résultats précis.

SUMMARY

With the aid of the CHEVENARD thermobalance the authors have traced the pyrolysis curve of the following compounds of rubidium: chloride, perchlorate, sulphate, hexanitritocobaltate, hexachlorostannate, hexachloroplatinate; they have determined the temperatures of commencement of dissociation of these substances, shown the different behaviour of the neutral and the acid sulphates, and demonstrated that the hexanitritocobaltate (cobaltinitrite) cannot be employed for gravimetric analysis and the hexachlorostannate (stannichloride) requires a special method of preparation in order to give accurate results.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der Thermowage von CHEVENARD untersuchten die Verfasser die Pyrolyskurven folgender Rubidiumverbindungen: Chlorid, Perchlorat, Sulfat, Hexanitritokobaltat, Hexachlorostannat, Hexachloroplatinat. Sie präzisierten die Temperaturen, bei denen die Dissoziation dieser Verbindungen beginnt, zeigten das verschiedene Verhalten des neutralen und sauren Sulfats, und bewiesen, dass das Hexanitritokobaltat (Kobaltinitrit) nicht zu gravimetrischen Bestimmungen dienen kann, und dass das Hexachlorostannat (Stannichlorid) besondere Bereitungsbedingungen erforderlich macht, um genaue Resultate zu liefern.

Reçu le 27 décembre 1947