

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

pour obtenir

le titre d'**Ingénieur Docteur**

par

Georges LAPLACE

Ingénieur E. N. S. I. C.

Licencié ès-sciences.

1^{re} Thèse :

Dosage de traces dans les minerais de fer de Lorraine.

2^e Thèse :

Propositions données par la Faculté :
Théories du broyage.

Soutenues le 28 Avril 1952 devant la Commission d'examen.

Président : MM. M. LETORT

Examineurs : J. AUBRY
R. GIBERT

1952

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

pour obtenir

le titre d'**Ingénieur Docteur**

par

Georges LAPLACE

Ingénieur E. N. S. I. C.

Licencié ès-sciences.

1^{re} Thèse :

Dosage de traces dans les minerais de fer de Lorraine. ✓ ✓

2^e Thèse :

Propositions données par la Faculté :
Théories du broyage. ← →

Soutenues le 28 Avril 1952 devant la Commission d'examen.

Président : MM. M. LETORT

Examineurs : J. AUBRY
R. GIBERT

1952

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. URION
Assesseur : M. REMY
Doyens honoraires : MM. HUSSON, CORNUBERT.

Professeurs honoraires :

MM. DARMOIS (E.), GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS (G.), RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, BOUIN, LERAY, HUSSON, MAUDUIT, DONZELOT, JOLY, COURTOT, LAPORTE, EICHBORN, CAPELLE.

Maîtres de Conférences honoraires :

MM. DELATOUR, RAUX, LIENHART.

Professeurs :

MM. CORNUBERT Chimie Organique
LONGCHAMBON Minéralogie
De MALLEMANN Physique
CHEVALLIER Physique
URION Chimie Biologique
DELSARTE Analyse Supérieure
REMY Zoologie
ROUBAULT Géologie
LETORT Chimie Minérale
DIEUDONNE Mécanique Rationnelle
GUERIN Chimie Industrielle
GAUTHIER Mathématiques appliquées
DODE Chimie physique et Electrochimie
VEILLET Biologie animale
ECHEVIN Botanique
WAHL Chimie organique et industrielle
BARRIOL Chimie théorique
SCHWARTZ Calcul Différentiel et Intégral
GOUDET Electrotechnique
OLMER Physique appliquée

Maîtres de Conférences :

| | | | |
|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| MM. GODEMENT ... | Mathématiques | MM. DAVID | Chimie Biologique |
| BIZETTE | Physique | FAIVRE | Physique de l'état métallique |
| DUBOIS | Chimie | GIBERT | Physico-chimie industrielle |
| GUILLIEN | Physique | BOLFA | Minéralogie |
| AUBRY | Chimie | FRUHLING | Radio-Technique |
| WERNER | Botanique | GAYET | Physiologie |
| BESSON | Chimie minérale | MILLOT | Géochimie |
| CHAPELLE | Physique | | |

Secrétaire : M. LAPOINTE.

A MES PARENTS

Témoignage de profonde affection et de reconnaissance.

A MA FEMME

Témoignage de profonde affection.

A MA FILLE

A MON MAITRE M. J. AUBRY,

Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences de Nancy

Respectueux hommage.

AVANT - PROPOS

Le travail que nous allons exposer a été proposé par M. Aubry, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Nancy ; il s'est effectué dans son laboratoire à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, dans cette atmosphère de liberté, de compréhension et d'esprit critique qui permet à chacun de nous de développer au maximum sa personnalité. Nous le prions de bien vouloir trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour la générosité et la bienveillance avec lesquelles il nous a prodigué ses conseils dans toutes les disciplines.

Que M. le Professeur Letort, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, trouve ici l'expression de notre gratitude pour avoir accepté la présidence de notre jury d'examen, et pour l'intérêt qu'il a toujours porté à notre travail pendant nos cinq années à l'Ecole.

Nos remerciements vont : à la direction de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie qui malgré notre éloignement nous a toujours considéré comme faisant partie de ses cadres, et a, de ce fait, manifesté à notre égard d'une générosité et d'une confiance qui ont permis de mener à bien le présent travail ;

aux ingénieurs de la station d'essais de Saulnes et en particulier à son chef M. L. Coche, pour ses nombreux conseils et sa constante bienveillance.

Que M. le Professeur Barriol trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour l'aimable accueil qu'il nous a toujours réservé.

Nous remercions M. Gibert, Maître de Conférences, d'avoir accepté de faire partie de notre jury d'examen.

Nous rendons hommage à l'esprit de compréhension de M. le Docteur Verain qui a mis à notre disposition le matériel d'analyse ultra-moderne de son laboratoire, nous le prions d'accepter nos remerciements ainsi que son collaborateur M. Noisette, Ingénieur ENSIC.

Enfin nous garderons le meilleur souvenir de nos camarades de laboratoire et de l'Ecole, en particulier de G. Turpin qui, par ses conseils, son soin et sa méthode, nous a rendu de grands services.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|----|
| I) Introduction | 3 |
| II) Méthodes de dosage des traces | |
| A) Procédés d'isolement | 4 |
| B) Principe des méthodes employées | 5 |
| III) Etude des méthodes proposées pour le dosage de quelques métaux dans les minerais lorrains | 9 |
| Dosage du Chrome | 11 |
| Dosage du Nickel | 15 |
| Dosage du Cobalt | 21 |
| Dosage du Cuivre | 27 |
| Dosage du Zinc et du Plomb | 33 |
| — Recherche du support minéralogique du Zinc | 42 |
| — Essai de bilan de répartition du Zinc dans le haut fourneau | 43 |
| Dosage du Potassium et du Sodium | 45 |
| Essais de détection du Cadmium, de l'Étain, du Germanium | 49 |
| IV) Conclusion. — Tableau récapitulatif. — Résultats | 52 |
| Bibliographie | 53 |
| V) Annexe : Dosage du carbone organique dans les minerais lorrains | 55 |

INTRODUCTION

On dit en général qu'un élément est à l'état de « trace » dans un échantillon quand sa concentration est inférieure à 0,01 %. On voit tout de suite ce que cette définition peut contenir d'arbitraire ; à l'origine trace signifiait une quantité si minime d'un élément qu'elle ne pouvait être que décelée qualitativement et non dosée quantitativement, mais au fur à mesure du perfectionnement de nos moyens d'analyse cette définition a perdu son sens.

Le chiffre de 0,01 % marque approximativement la limite inférieure des méthodes gravimétriques ou volumétriques généralement employées dans le dosage des macro-constituants, et la fig. (1) extraite du livre de Sandell « Colorimetric determination of traces of metals » illustre bien la répartition des méthodes. Mais le « caractère essentiel de l'analyse de traces n'est pas la détermination de petites quantités de substances, mais

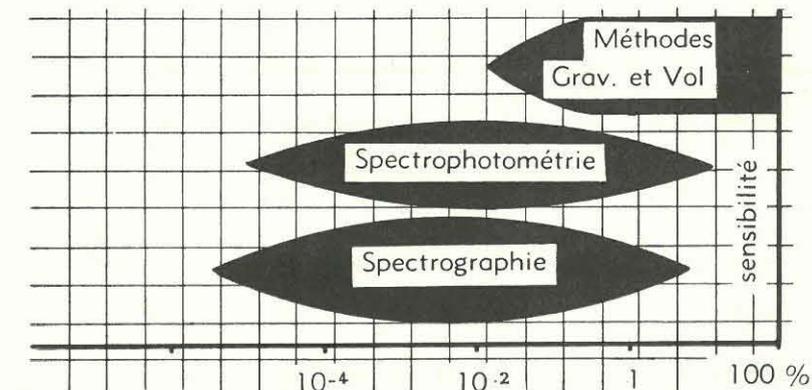


Fig. 1.

plutôt la détermination de telles quantités en présence d'une quantité infiniment supérieure d'éléments étrangers ».

Le but du travail que nous allons exposer, a été de rechercher dans les minerais de fer lorrains les traces de métaux.

| | | | |
|----------------|-------|----|-------|
| O ² | 46,59 | Cr | 0,037 |
| Si | 27,72 | C | 0,032 |
| Al | 8,13 | F | 0,030 |
| Fe | 5,01 | Zr | 0,026 |
| Ca | 3,63 | Ni | 0,020 |
| Na | 2,85 | Sr | 0,019 |
| K | 2,60 | V | 0,017 |
| Mg | 2,09 | Ca | 0,015 |
| Ti | 0,63 | Cu | 0,010 |
| P | 0,13 | U | 0,008 |
| H | 0,13 | W | 0,005 |
| Mn | 0,10 | Li | 0,004 |
| S | 0,052 | Zn | 0,004 |
| Ba | 0,050 | Pb | 0,002 |
| Cl | 0,048 | Co | 0,001 |

Classification de Clark et Washington
U. S. Geology-Survey-Professional Paper 127 (1824).

Si l'on consulte la classification de Clark et Washington de répartition des éléments dans l'écorce terrestre, on s'aperçoit que les treize premiers éléments se trouvent normalement dans les minerais et parmi ceux-ci dix sont couramment dosés ; nous avons donc essayé de doser, en suivant l'ordre décroissant de la classification, les métaux susceptibles de présenter un intérêt en métallurgie. Avant d'exposer le détail de ces dosages, nous allons essayer de dégager les traits essentiels de l'analyse de traces.

LES MÉTHODES DE DOSAGE DE TRACES

A vrai dire il n'y a pas de procédés d'analyse uniquement employés dans la détermination des traces, et les méthodes gravimétriques ou volumétriques peuvent convenir si l'on peut augmenter dans un rapport déterminé la prise d'essai : ainsi on a pu déterminer gravimétriquement 0,001 % de gallium dans l'aluminium ; mais si l'on se fixe — et la capacité du matériel normalement en service dans un laboratoire est une cause de cette restriction — un échantillon de quelques grammes, les méthodes généralement employées sont : la colorimétrie, la spectrophotométrie, la néphélométrie, la turbidimétrie, la spectrographie et la polarographie. Notons que quelques éléments particuliers peuvent être dosés actuellement par mesure de radioactivité (1), ou activité catalytique (2).

Parmi les méthodes les plus courantes, il faut noter : la spectrophotométrie, la spectrographie et la polarographie.

Si la spectrographie peut être appliquée à tous les éléments avec des sensibilités très différentes, la spectrophotométrie, contrairement à une idée très répandue, est quelquefois aussi sensible. Si le spectrographe peut couramment déceler 10^{-5} mg d'un métal sur l'électrode, beaucoup de réactions colorimétriques sont sensibles à 10^{-4} mg (réaction de la dithizone avec le Pb ou le Zn, réaction du Cuivre avec la diéthylthiocarbamate) ; de plus il faut noter que la colorimétrie nécessite un appareillage beaucoup moins onéreux qu'une installation de spectrographie.

Au cours de nos travaux nous avons été amenés à employer très souvent des méthodes spectrophotométriques, or les séparations étant une règle plutôt qu'une exception, nous exposerons tout d'abord les méthodes d'isolement et de séparation de traces, puis nous ferons un bref exposé sur les principes des quelques méthodes que nous avons employées.

I. — METHODES D'ISOLEMENT DES ELEMENTS PRESENTS A L'ETAT DE TRACE

Il est rare qu'un réactif colorimétrique soit spécifique d'une réaction au point de ne nécessiter aucun isolement du métal réagissant, de plus les réactions ne sont sensibles que dans la mesure où les traces de l'élément à doser sont contenues dans un volume très faible. Dans le cas qui nous préoccupe, le fer masque la plupart des réactions colorimétriques faites dans la même phase que lui. Il faudra donc isoler les traces recherchées.

Selon que l'élément à doser est concentré en une phase solide, liquide ou gazeuse, nous aurons employé l'un des procédés suivants d'isolement : précipitation, extraction par un solvant ou distillation.

A) Méthodes d'isolement par précipitation.

1 — Précipitation du constituant recherché :

Même si la solubilité du précipité est très faible cette méthode ne peut toujours convenir, étant donnée la faible quantité de produit à précipiter, il peut y avoir formation d'une solution colloïdale ; pour rendre la précipitation complète, on emploie un agent collecteur qui, en précipitant, entraîne l'élément à doser ; mais le choix du métal collecteur est difficile car il ne doit pas gêner dans le dosage final. Cette méthode est souvent employée dans la précipitation des traces de sulfures (Cu et Hg). Nous nous sommes servis de ce procédé uniquement pour purifier l'acide fluorhydrique nécessaire au dosage du Pb. Le fluorure de Plomb est entraîné dans sa précipitation par le fluorure de strontium.

On peut joindre à cette méthode les procédés de dépôt par électrolyse sur cathode de mercure.

2. — Les éléments interférents sont seuls précipités :

Il faut employer cette solution avec beaucoup de prudence car le précipité peut adsorber l'élément à doser, de plus généralement le lavage de ce précipité oblige à diluer la solution dans laquelle se trouvent ces traces. Ce sont les raisons pour lesquelles nous n'avons jamais précipité le fer sous forme d'hydroxyde, de fluorure, de pyrophosphate ou même de complexes organiques qui pourtant adsorbent moins que les précipités minéraux.

B) Méthodes d'extraction par solvant insoluble dans l'eau.

Nous avons fait largement usage de ce procédé d'isolement au cours de notre travail : le métal forme avec un réactif organique un sel complexe soluble dans un solvant organique : chloroforme, tétrachlorure de carbone, acétate d'amyle, ou bien et ceci est plus rare un sel minéral du métal (perchlorure de fer, sulfo-

cyanure de Co par exemple) est soluble dans un solvant organique ; nous avons ainsi supprimé l'interférence du fer dans le dosage du Cu ou du Cobalt en extrayant le perchlorure de fer par l'éther ou l'acétate d'amyle (Tableau I). Ce procédé d'isolement est d'une grande souplesse d'emploi : en modifiant le pH on change le coefficient de partage ce qui permet de faire des extractions sélectives ; en ajoutant certains agents complexant tels que les cyanures, tartrates, hyposulfites on peut encore augmenter la spécificité de la séparation. Nous en donnerons un exemple dans la séparation du Pb ou du Zn par la dithizone.

Coefficient de partage eau/solvant

| Chlorures | Acétate d'amyle | Ether |
|------------------|-----------------|-------|
| Fe | 99,95 % | 99 % |
| Al | 0,1 | 0 |
| Mn | 0,01 | 0 |
| Cu ²⁺ | 0 | 0,05 |
| Mo ³⁺ | 82,8 | 80/90 |
| Ti | 0,2 | 0 |
| Co | 0,5 | 0 |
| Ni | 0 | 0 |
| Cr | 0 | 0 |
| Ca | 0 | 0 |
| Mg | 0 | 0 |
| Sn ⁴⁺ | 68,2 | 17 |
| V | 14,3 | 0 |

Tableau I

Wells et Hunter. Analyst. 1948.73.671.

C) Méthodes de séparations par distillation.

Plusieurs métaux et métalloïdes, tels que l'étain, l'arsenic, le germanium peuvent être séparés par distillation après avoir été mis en solution sous une forme convenable. Ce procédé nous a rendu de grands services dans l'élimination de la silice sous forme de SiF₄ au moment de la mise en solution du minerai.

II. — PRINCIPE DES METHODES EMPLOYEES

Après ce bref aperçu des principales méthodes d'isolement de traces nous rappellerons les principes généraux qui régissent les méthodes de dosage que nous avons employées, à savoir : la spectrophotométrie, la polarographie et la spectrophotométrie de flamme.

A) La spectrophotométrie.

a) Principe.

Un faisceau incident de lumière monochromatique traverse une solution contenant un composé coloré : soit I_0 l'intensité de la lumière incidente, soit I l'intensité de la lumière transmise après adsorption, ces quan-

tités vérifient la relation de Beer-Lambert $\log \frac{I_0}{I} = kc.l$ ou

k est coefficient d'extinction moléculaire (si c est exprimé en mol./l)

l la longueur de la cuve traversée par la lumière

c la concentration de la substance colorée.

La quantité $E = \log \frac{I_0}{I}$ est appelée densité optique ou extinction.

Le coefficient k est une constante pour une longueur d'onde donnée aussi, avec une longueur de cuve déterminée et une lumière monochromatique, la densité optique varie linéairement avec la concentration $E = k \cdot c$

Il arrive quelquefois que, par interaction entre les molécules absorbantes et les ions de la solution, la loi de Beer-Lambert ne soit pas vérifiée. Nous avons constaté qu'aux concentrations voisines du minimum de sensibilité la loi de Beer-Lambert n'était pas suivie. On a intérêt à se placer dans un intervalle de concentration où la relation est linéaire, et calculer les dilutions afin d'effectuer les mesures dans ce même domaine.

b) Appareillage.

Nous disposons au laboratoire d'un spectrophotomètre à prisme de quartz Beckman modèle DU, mis à notre disposition par M. le Professeur Barriol.

B) La polarographie.

a) Principe.

On réalise une électrolyse dans des conditions particulières, et on étudie la variation de l'intensité du courant en fonction de la tension appliquée au cours de l'électrolyse. Le principe du montage réalisé est schématisé par la fig. (2), l'une des électrodes est constituée par une goutte de mercure, elle est essentiellement polarisable, l'autre au contraire est une large surface de mercure impolarisable dont le potentiel reste constant.

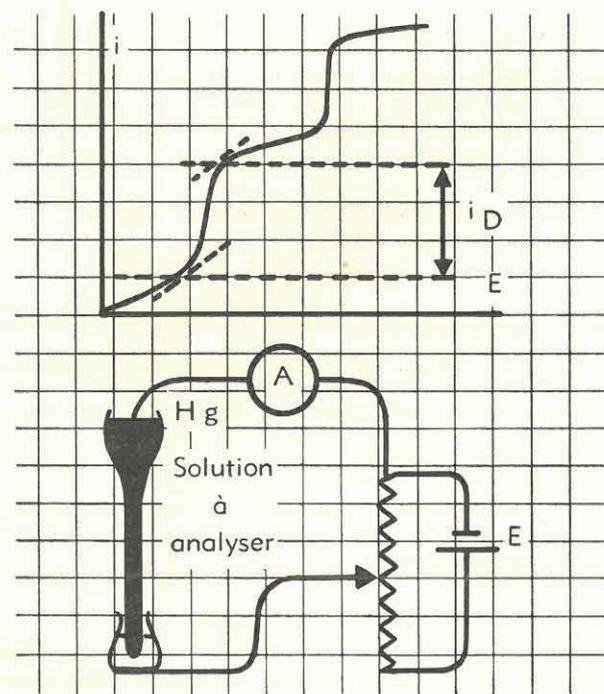


Fig. 2.

La solution à « polarographier » est toujours très diluée et contient toujours en plus de l'ion dont on cherche la concentration, un électrolyte indifférent à une concentration beaucoup plus grande et dont le but est d'éliminer le courant de migration des ions électroactifs ; il ne subsiste dans le champ des potentiels explorés qu'un courant de diffusion, dont on étudie la variation d'intensité. On démontre :

a) qu'il existe un point d'inflexion dans la courbe potentiel-intensité, et que le potentiel d'inflexion ou de demi-vague est une grandeur caractéristique de l'ion déchargé ;

b) que le courant limite, ou courant de diffusion est proportionnel à la concentration de l'ion déposé.

Ces deux lois se retrouvent à partir de l'équation d'Ilkovic, qui permet théoriquement de calculer la concentration d'un ion responsable d'une vague ; pratiquement nous avons opéré de la façon suivante : dans des conditions identiques on effectue deux polarogrammes, l'un de la solution contenant la substance à doser, l'autre de la solution précédente à laquelle on a ajouté une quantité déterminée « a » dans un volume connu « v » de l'élément recherché.

On trouve aisément :

$$x = \frac{I_1 V a}{I_2 (V + v) - I_1 V}$$

où x est la quantité de l'élément recherché contenue initialement dans le volume V , I_1 et I_2 sont les hauteurs de vagues de dépôt du métal considéré.

b) Appareillage.

Nous avons utilisé le polarographe Meci, aimablement mis à notre disposition par MM. Verain et Noisette ; il comprend une électrode à goutte, un polariseur, un amplificateur et un enregistreur.

C) Spectrophotométrie de flamme.

Cette méthode d'un emploi limité convient bien au dosage de traces de métaux alcalins, qui sont généralement dosés d'une façon tout à fait inexacte par les méthodes classiques de la gravimétrie. Nous l'avons utilisée pour le dosage des alcalins dans les minerais de fer et les poussières de gaz de haut fourneau.

a) Principe.

La spectrophotométrie de flamme permet le dosage rapide du potassium et du sodium en solution et de quelques autres métaux en solution. Bien que les « tests » à la flamme soient utilisés depuis longtemps en analyse qualitative, ils ne servent que depuis peu à des recherches quantitatives ; en vérité les mécanismes fondamentaux d'un spectrophotomètre de flamme, c'est-à-dire la combinaison de l'atomisation de liquide et d'un brûleur à flamme, n'ont jamais été étudiés à fond.

La spectrophotométrie de flamme fournit des renseignements purement relatifs : l'intensité de la lumière émise par excitation thermique par chaque élément dépend essentiellement de la concentration de ses atomes dans la flamme à un moment donné, il est par conséquent nécessaire d'étalonner l'appareil avec des solutions titrées de l'élément à doser, les conditions de marche (pression de l'air et des gaz, viscosité de l'échantillon, éléments interférents) restant identiques.

b) Appareillage.

Nous avons utilisé le spectrophotomètre à flamme Perkin-Elmer, modèle 52.C. C'est un spectrophotomètre d'émission combiné avec une source de flamme et un système photo-électrique de détection. Le brûleur dans lequel s'effectue la combustion d'un mélange d'air et de propane est en acier inoxydable recouvert de cadmium afin de le rendre inerte vis à vis des agents chimiques ; l'air comprimé nécessaire à cette combustion passe avant d'arriver au brûleur dans une chambre en verre où s'écoule l'échantillon à atomiser puis dans une canalisation en spirale de façon à éliminer les particules lourdes. La lumière émise est analysée dans un monochromateur à deux prismes, puis divisée en deux parties par un miroir séparateur ; le système électronique de l'appareil est tel que l'on peut, soit mesurer directement l'intensité lumineuse de l'élément à doser sur une cellule photo-électrique, soit mesurer le rapport de cette intensité à celle d'un étalon interne (le lithium).

ÉTUDES DES MÉTHODES PROPOSÉES POUR LE DOSAGE DE QUELQUES MÉTAUX DANS LES MINÉRAIS LORRAINS

Nous allons maintenant exposer les méthodes que nous avons adoptées pour rechercher dans les minerais de fer lorrains les métaux suivants : chrome - nickel - cobalt - cuivre - zinc - plomb - potassium et sodium - étain, cadmium et germanium.

Pour chacun de ces éléments nous avons procédé de la façon suivante : une étude bibliographique nous permet de faire choix d'un réactif ; on recherche les conditions les meilleures (milieu - p_H - concentration) dans lesquelles il réagit avec le métal cherché. Si la méthode choisie est un dosage spectrophotométrique, à l'aide d'une solution étalon du métal, on construit le spectre d'adsorption du composé coloré : réactif + métal, et éventuellement celui du réactif seul. Ce travail nous permet de faire choix de la longueur d'onde à laquelle on construira la courbe densités optiques-concentration. Avec cette courbe de référence nous pouvons maintenant étudier l'interférence des métaux contenus dans le minerai et susceptibles de réagir avec le réactif choisi. Nous supposons que la composition moyenne d'un minerai lorrain est la moyenne des teneurs des 4 échantillons types fournis par la Station d'essais de Saulnes (voir tableau 2), et nous constituons des solutions contenant les métaux susceptibles d'interférer dans un rapport de concentration identique à celui de l'échantillon moyen, la teneur en métal cherché est supposée être voisine de 0,01 %.

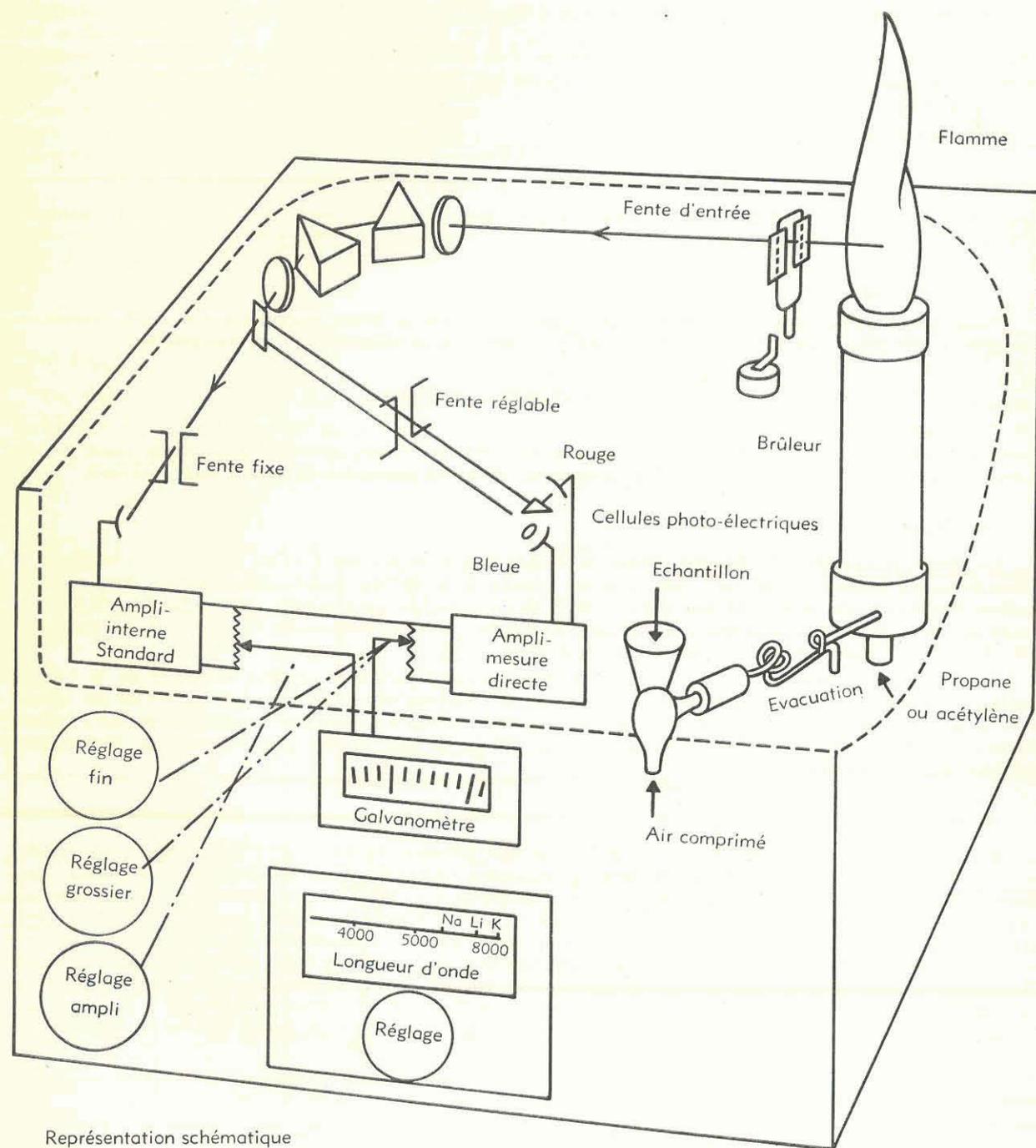
Ces solutions synthétiques nous permettent de préciser les concentrations des agents complexants, et les concentrations limites des métaux interférants. L'application de la méthode au minerai est alors possible. La mise en solution de celui-ci a presque toujours été faite par attaque perchlorique-fluorhydrique dans un creuset de Pt ; elle a le double avantage d'être plus rapide qu'une fusion et d'éliminer la silice. Pour chaque expérience nous avons effectué un essai à blanc qui permet d'affecter le résultat d'un chiffre correctif qui a été rendu aussi petit que possible par une purification soignée de tous les réactifs utilisés.

Analyse des quatre minerais-types - Octobre 1950
(Nouveau Stock)

TABLEAU N° 2

| | Mont-St-Martin L 4 — L 5 | Tucquegnieux couche grise | Moulaine siliceux M 189 | Moulaine calcaire M 24 | Teneur moyenne |
|--------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------|
| SiO ₂ | 22,78 | 5,32 | 20,70 | 10,30 | 15,00 |
| Al ₂ O ₃ | 4,30 | 4,30 | 3,97 | 3,72 | 4,10 |
| CaO | 13,45 | 15,15 | 5,65 | 24,25 | 14,30 |
| MgO | 1,45 | 1,63 | 2,24 | 1,09 | 1,60 |
| Fe total | 27,80 | 35,10 | 35,00 | 24,20 | 30,50 |
| Fe ⁺⁺ | 2,00 | 6,90 | 9,00 | 0,50 | 4,60 |
| Mn | 0,25 | 0,28 | 0,34 | 0,24 | 0,28 |
| P | 0,67 | 0,74 | 0,82 | 0,72 | 0,70 |
| CO ₂ | 10,10 | 14,95 | 9,10 | 18,20 | 13,10 |
| H ₂ O | 6,45 | 7,20 | 6,45 | 6,00 | 6,50 |
| S | 0,06 | 0,04 | 1,16 | 0,03 | 0,40 |

Analyses faites par M. Baron — N° labo 2374 - 2375 - 2376 - 2377



Représentation schématique
du Photomètre à flamme
Perkin-Elmer 52.A

DOSAGE DU CHROME

1
200 mg

22

24

26

28

30

32

34

36

38

40

42

44

46

48

50

52

54

56

58

60

62

64

Les principaux réactifs colorimétriques utilisés dans le dosage du chrome sont les réactifs du Cr^{6+} ; nous pouvons citer: l'acide chromotrope - le sulfate de strychnine - l'eau oxygénée - la diphénylcarbazine. P. Wenger (3) a entrepris une étude systématique de tous ces réactifs dans laquelle il signale la sensibilité et la spécificité de chacun d'eux. Il nous est apparu que le plus sensible d'entre eux était la diphénylcarbazine: en solution acide ce réactif donne avec le chrome hexavalent un composé soluble rouge violet dont la coloration est visible jusqu'à une concentration de 10^{-6} .

1) ETUDE DE LA REACTION COLORIMETRIQUE

a) Stabilité des solutions de diphénylcarbazine.

Certains auteurs ont préconisé l'emploi de solution de diphénylcarbazine dans l'alcool (3) (4), d'autres dans un mélange acide acétique alcool (5); nous avons constaté que la plupart de ces solutions étaient instables et devenaient rapidement roses; les meilleurs résultats ont été obtenus avec des solutions saturées de diphénylcarbazine dans l'acétone purifié; la concentration de telles solutions était voisine de 2.5 % p/v.

b) Stabilité de la coloration: chromate + diphénylcarbazine.

Nous avons préparé les solutions standards à partir du bichromate de K de préférence au chromate plus difficilement purifiable; les ions chromates réagissant en milieu acide, il nous est apparu nécessaire de préciser dans quel domaine de normalités la coloration est stable et maximum. Rowland (6) a signalé qu'il était préférable d'employer les acides sulfurique ou phosphorique, les acides nitrique ou acétique donnant des colorations instables, l'acide chlorhydrique est à rejeter comme on le verra par la suite.

Nous avons choisi l'acide sulfurique, et la courbe de la fig. (4) montre la variation de l'absorption en fonction de l'acidité:

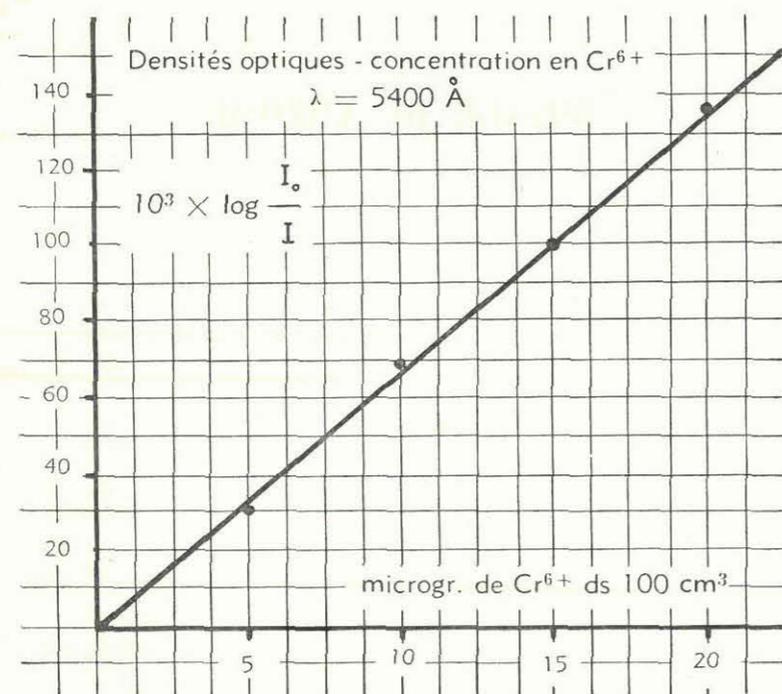


Fig. 3.

A 10 cm^3 d'une solution contenant 10 microgr. de Cr^{6+} , on a ajouté des quantités croissantes de H_2SO_4 , et 1 cm^3 de diphénylcarbazine en solution acétonique.

Après avoir dilué la solution à 100 cm^3 , on mesure la densité optique à 5.400 angstroëms, dix minutes après le début de la réaction. Il apparaît nécessaire d'employer des solutions dont la normalité est comprise entre 0.1N et 0.5N H_2SO_4 , pour avoir le maximum de sensibilité; nous avons vérifié qu'à 0,2N (normalité choisie) la coloration est stable.

Nous pouvons alors construire la courbe densité optique-concentration représentée par la fig. (3); la loi de Beer-Lambert est suivie, la densité varie linéairement avec la concentration car nous sommes loin du minimum de sensibilité de la réaction.

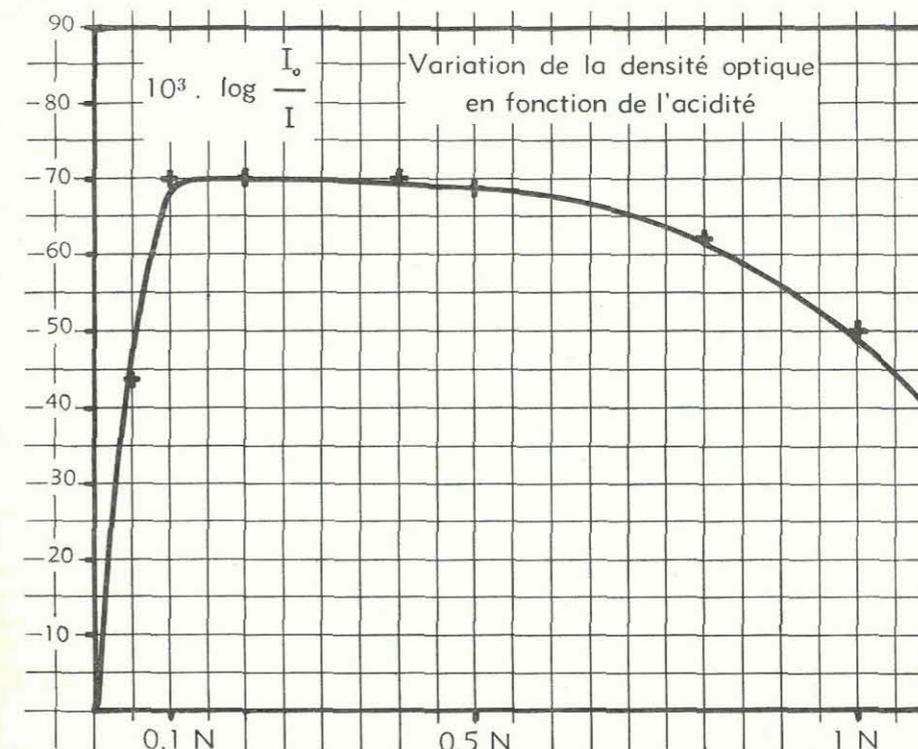


Fig. 4.

2) ELEMENTS INTERFERENTS

La coloration violette de la diphénylcarbazine et du chrome Cr^{6+} est très sensible aux oxydants et tous les ions tels que fer, vanadium, manganèse, molybdène à leur valence supérieure interfèrent (3). Par contre en milieu acide la plupart des métaux courants tels que nickel, cobalt, cuivre, ne donnent aucune coloration.

a) Interférence du fer.

D. Brard (7) a signalé que Fe^{3+} à une faible teneur ($< 200 \text{ p.p.m.}$) ne réagit pas avec la diphénylcarbazine. Or si le minerai est mis en solution par une fusion alcaline oxydante, avec le peroxyde de sodium Na_2O_2 par exemple, les oxydes de fer ne passeront pas en solution. Nous avons vérifié qu'après une fusion à Na_2O_2 il ne passait pas de fer en solution, et d'autre part que les oxydes de fer n'avaient aucune tendance à retenir les ions chromates formés.

Mode opératoire: Dans un creuset de nickel exempt de chrome on effectue la fusion de 0,250 gr de Fe_2O_3 avec 5 g de Na_2O_2 . On reprend la masse fondue par de l'eau chaude; on ajoute alors 5 cm^3 d'une solution contenant 50 γ de Cr^{6+} . On filtre sur creuset d'alundum, on fait bouillir pour chasser l'excès d'eau oxygénée; on acidifie par SO_4H_2 1/9 et on ajuste à 100 cm^3 . Sur une partie aliquote de cette solution le Cr est dosé par la diphénylcarbazine comme il sera indiqué ultérieurement.

Résultats:

| Fe_2O_3 introduit | mg Cr^{6+} ajoutés | mg Cr^{6+} des réactifs | mg Cr^{6+} retrouvés | Différence mg |
|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------|
| 250 | 0,050 | 0,004 | 0,052 | -0,002 |
| 500 | 0,050 | 0,007 | 0,053 | -0,004 |

b) Interférence du manganèse.

A l'état de permanganate il interfère, or dans la fusion alcaline oxydante il se forme du manganate en petite quantité puisque le minerai contient 0,28 % de Mn. Par ébullition en présence d'alcool on le réduit en MnO_2 facilement séparable ; on pourrait également réduire le permanganate éventuellement formé par l'azohydrate de sodium (N_3Na) qui est sans action sur les chromates.

c) Interférence du vanadium.

Les minerais lorrains contenant une quantité appréciable de cet élément (0,08 % V) il faut l'éliminer. Sandell (8) préconise son extraction par le chloroforme en milieu acide par l'intermédiaire du composé qu'il forme avec la 8 hydroxyquinoléine.

Expérience : A 50 cm^3 d'une solution contenant 0,1 mgr de vanadium à l'état de vanadate et 10 cm^3 de Cr^{6+} est ajustée à $p_H = 4$ par virage du méthyl orange, on ajoute 2 cm^3 d'une solution à 1 % de 8 hydroxyquinoléine. On extrait le vanadium par deux portions de 10 cm^3 de chloroforme (la phase organique est brun-noir). Par ébullition on chasse le chloroforme, on ajuste à 0,2 N H_2SO_4 et on dose le Cr^{6+} . A la précision près du dosage on retrouve le chrome introduit.

3) APPLICATION AU MINERAI DE FER

Si on effectue la mise en solution du minerai par fusion au peroxyde de sodium le chrome se retrouvera à la valence 6 dans le filtrat, mais au cours du dosage une partie du chrome pourrait être réduite, et de fait nous avons constaté à plusieurs reprises que la totalité du chrome était réduite (réaction négative à la diphénylcarbazine), par des traces d'eau oxygénée en milieu acide. Il est donc nécessaire avant d'introduire la diphénylcarbazine d'effectuer la réoxydation du chrome. Nous avons essayé systématiquement comme oxydant : le permanganate dont l'excès était détruit par N_3Na ; le périodate, le bismuthate, seul le persulfate en milieu acide en présence d'ions Ag donne des résultats acceptables ; malgré cela, la stabilité de la coloration est considérablement diminuée et il faut effectuer la mesure de la densité optique dans le 1/4 d'heure qui suit l'addition de la diphénylcarbazine ; au préalable il faut prendre soin de ne jamais introduire d'ions Cl^- , et de prolonger l'ébullition de la solution oxydée pendant un quart d'heure au minimum afin de bien détruire l'excès de persulfate, car la coloration violette recherchée est très sensible aux traces de persulfate.

Mode opératoire :

Dans un creuset de nickel exempt de chrome on fait fondre 1 gr de minerai avec 5 gr de peroxyde de sodium ; on reprend la masse fondue par de l'eau chaude. On ajoute quelques gouttes d'alcool et on fait bouillir pour chasser l'excès d'eau oxygénée. On filtre sur creuset d'alundum et on lave à l'eau légèrement alcaline ; le filtrat et les eaux de lavage sont acidifiées par de l'acide H_2SO_4 1/9 ; la silice est insolubilisée par évaporation jusqu'à sec. On reprend le résidu par SO_4H_2 1/9 et on ajuste à 250 cm^3 .

Le reste du dosage est alors conduit sur une partie aliquote de cette solution (25 cm^3 par exemple).

On ajoute une quantité de soude déterminée jusqu'à ce que le pH soit voisin de 4 (cette quantité de soude a été déterminée préalablement sur une autre partie aliquote par virage du méthyl-orange), on peut alors extraire le vanadium en ajoutant 2 cm^3 de 8 hydroxyquinoléine et 2 portions de 10 cm^3 de chloroforme. Après extraction on fait bouillir quelques minutes pour éliminer le chloroforme, puis on ajoute 3 cm^3 SO_4H_2 1/9, et on dilue à environ 80 cm^3 ; un cristal de persulfate et quelques gouttes de NO_3Ag suffisent pour oxyder le chrome. On fait bouillir 15 minutes au minimum. Après refroidissement on transvase dans un ballon jaugé de 100 cm^3 , on ajoute 1 cm^3 de diphénylcarbazine, on ajuste au trait de jauge. Il ne reste plus qu'à mesurer la densité optique à 540 $m\mu$.

Résultats :

| Echantillon de : | % Cr | Cr en g/t |
|---------------------------------|-------|-----------|
| Moulaine (siliceux) | 0,016 | 160 |
| Mont-St-Martin (siliceux) | 0,014 | 140 |
| Moulaine (calcaire) | 0,008 | 80 |
| Tucquegnieux (calcaire) | 0,01 | 100 |

Réactifs utilisés :

- solution de diphénylcarbazine à 2,5 % poids/volume, dans l'acétone purifié et soigneusement distillé.
- solution de 8 hydroxyquinoléine à 1 % dans l'acide sulfurique N/10 très pur (R.P. pour toxicologie).
- solution standard de Cr^{6+} : on dissout 282,8 mg de $Cr_2O_7K_2$ dans 1 l d'eau distillée.

DOSAGE DU NICKEL

La liste des réactifs donnant des composés colorés avec le nickel est longue et récemment un journal américain signalait que plus de 125 publications avaient été faites depuis 1900 sur le dosage du nickel par une méthode colorimétrique (9). Les réactifs sensibles proposés sont presque exclusivement des substances organiques et conviennent bien au dosage de traces; pour ne citer que les principaux, nous noterons: la diéthylthiocarbamate de sodium - 8 hydroxyquinoléine - l'acide 3 nitrososalicylique, mais les plus largement répandus sont les composés dont la molécule contient un groupe dioxime $-C = NOH$, ce que les Américains appellent les « vic-dioximes », qui réagissent sélectivement avec le nickel et les métaux de transition; les plus employés sont: la diméthylglyoxime, heptoxime (1 - 2 - cycloheptanedioldioxime), nioxime (1 - 2 - cyclohexanedioldioxime) et α furildioxime que A.S.T.M. préconise; ce réactif a l'avantage de donner avec le nickel un composé coloré soluble dans le 1 - 2 - dichlorobenzène, beaucoup plus intense que celui de la diméthylglyoxime dans le chloroforme; mais l' α furildioxime est sensible au fer aussi avons-nous employé la diméthylglyoxime qui reste néanmoins un excellent réactif d'isolement des traces de nickel en présence d'un excès de fer.

1) ETUDE DE LA REACTION

a) Influence de la concentration en ammoniacale.

C'est Rollet qui en 1926 signala le premier la coloration rouge, ou brune, que donne la diméthylglyoxime en milieu ammoniacal, avec les sels de nickel en présence d'eau de brome. Malgré le grand nombre de travaux effectués le mécanisme de la réaction est encore inconnu et la méthode adoptée est largement empirique. Quoi qu'il en soit la réaction ayant lieu en milieu ammoniacal, il nous est apparu important de déterminer l'influence de la concentration en ammoniacale sur la stabilité et l'intensité de la coloration. Ovenston et Parker (10) préconisent l'emploi de solution à 0,33 N tandis que Orliac (11) effectue la réaction en présence d'un large excès d'ammoniacale. Nous avons fait les expériences suivantes: à 20 microgr de Ni contenus dans 5 cm³

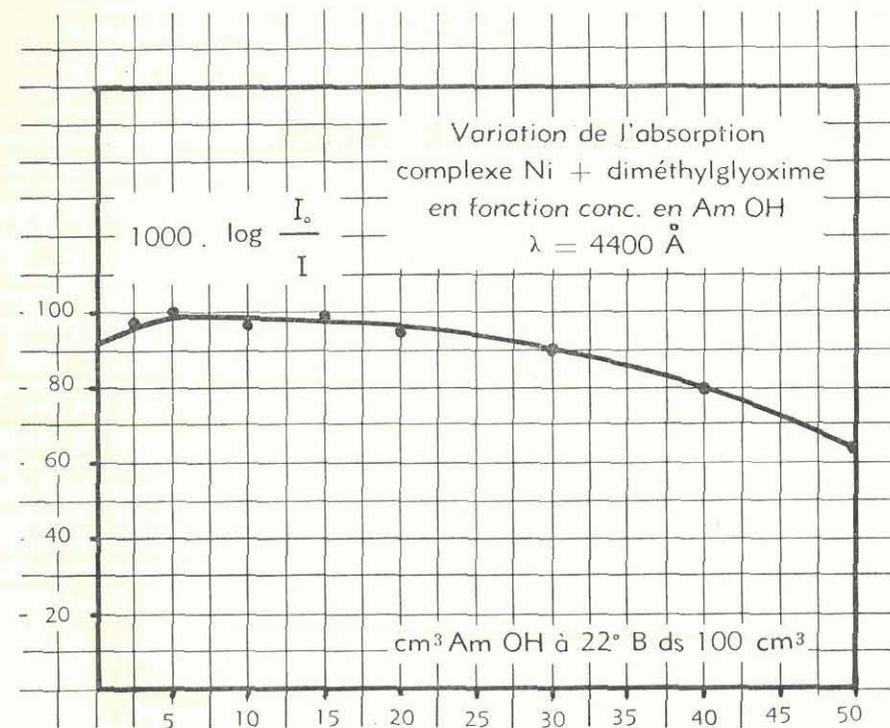


Fig. 5.

d'une solution très légèrement acide (0,02 N) sont ajoutés: 1 cm³ d'eau de brome à 0,1 % v/w, de l'ammoniacale jusqu'à disparition de la coloration jaune, puis un excès d'ammoniacale à 22°B, variant de 5 cm³ à 50 cm³, et finalement 2 cm³ de diméthylglyoxime. On dilue à 10 cm³ et on mesure la transmission à 440 m μ . Les résultats sont représentés par la fig. (5): la variation de la densité optique avec la concentration en AmOH est faible, il apparaît néanmoins qu'entre 10 et 20 % l'absorption est maximum, par conséquent les fortes concentrations en ammoniacale doivent être évitées. Dans la suite de nos dosages nous ajouterons après disparition de la coloration jaune un excès de 5 cm³ d'ammoniacale concentré pour un volume final de 50 cm³.

b) Influence de la concentration en eau de brome.

L'influence de la concentration en eau de brome sur la densité optique a été étudiée sur des solutions contenant 0,020 mg de Ni dans 10 cc.

Il apparaît qu'aux fortes concentrations en eau de brome (1 cc d'eau de brome à 1 % v/v dans les 10 cc de la solution initiale) il y a formation de bulles d'azote qui gênent considérablement le dosage; par contre aux très faibles concentrations en brome, la vitesse de la réaction est très faible. En ajoutant 1 cc d'eau de brome à 0,1 % v/v pour un volume final de 25 cc, nous avons obtenu des résultats satisfaisants. La réaction est instantanée et la coloration est stable.

c) Spectre d'absorption. Variation de la densité optique avec la concentration.

La fig. (6) représente les variations de l'adsorption du complexe Ni + diméthylglyoxime en fonction de la longueur d'onde. Cette courbe a été construite à partir d'une solution contenant 20 microgr. de Ni, à laquelle on a ajouté les quantités de réactifs précédemment indiquées. Elle montre l'existence de deux maximums: l'un à 440 m μ , très prononcé et l'autre à 530 m μ moins intense. Sandell et d'autres auteurs (12) utilisent la longueur d'onde de 530 m μ , mais récemment Ferguson et Banks (9) ont signalé que le maximum à 535 m μ disparaissait si on laissait le composé à la lumière pendant une heure.

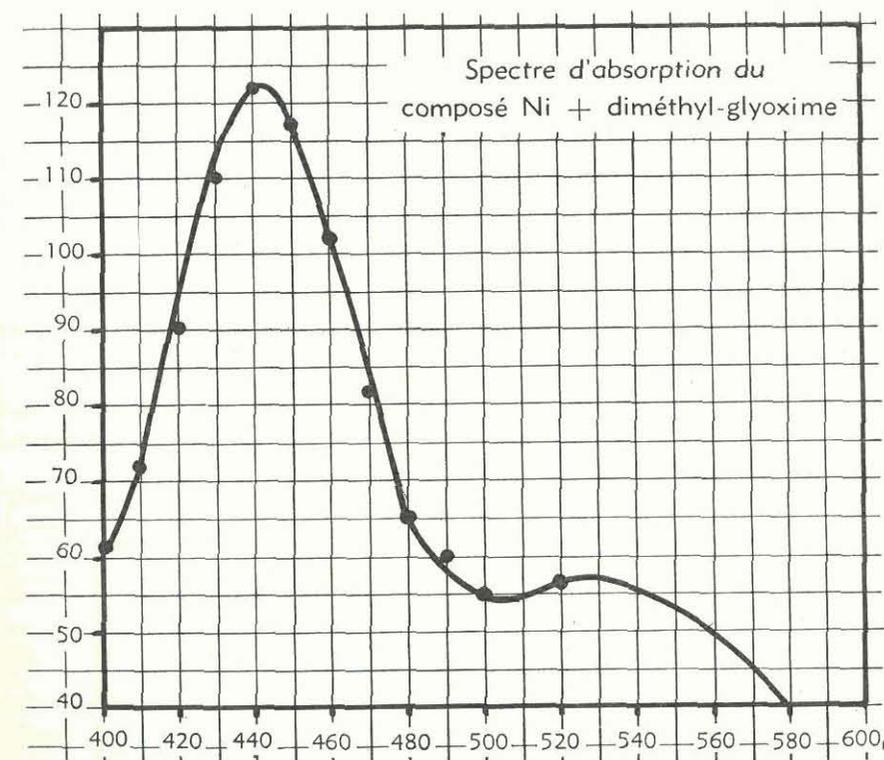


Fig. 6.

Pour éviter cet inconvénient nous avons utilisé une lumière monochromatique $\lambda = 440 \text{ m}\mu$ et construit la fig. (7) qui représente les variations de la densité optique avec la concentration à cette même longueur d'onde. Cette courbe a été obtenue de la façon suivante: à 20 cm³ de solutions légèrement acides contenant respectivement 2,5 mg, 5, 7,5, 10, 12,5, etc... de Ni par litre, on ajoute 1 cm³ d'eau de brome à 0,1 % v/v, de l'ammoniacale jusqu'à disparition de la teinte jaune, 2,5 cm³ d'AmOH concentré en excès et 1 cm³ de diméthylglyoxime. On dilue à 250 cm³ et on mesure la densité optique à 440 m μ .

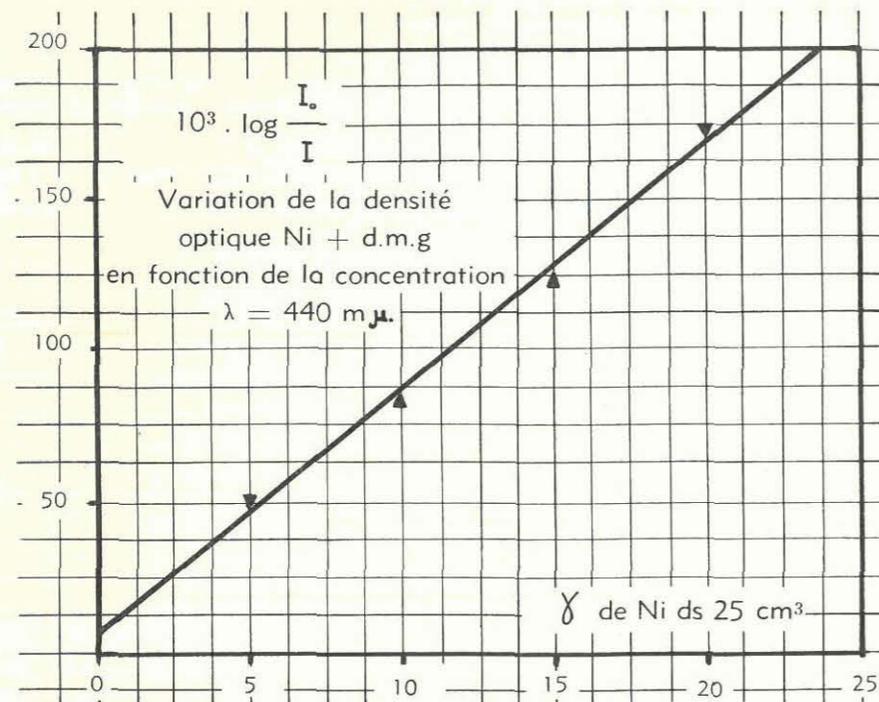


Fig. 7.

2) METAUX INTERFERENTS

a) Le fer.

Au delà de 1 mg le Fe^{3+} , même en présence d'acide citrique, gêne dans le dosage colorimétrique du nickel. Nous pouvons éliminer cette interférence en effectuant l'extraction du nickel en milieu citrate ammoniacal par l'intermédiaire du chloroforme et de la diméthylglyoxime, on transfère facilement le nickel extrait en phase aqueuse par agitation du chloroforme avec une solution acide diluée (N/5 par exemple).

Nous avons vérifié ceci de la façon suivante : à 50 cm^3 d'une solution contenant du Fe^{3+} (exempte de Fe^{2+}) on ajoute 20 cm^3 de citrate d'ammoniacal, et l'ammoniacal jusqu'à $p_{\text{H}} = 9$. On extrait le Ni, et on le dose comme il sera indiqué ultérieurement.

Résultats :

| ions ajoutés | mg. de Ni retrouvé |
|-------------------------|-------------------------|
| 150 mg Fe^{3+} | 0,018 { 0,019 0,017 |
| 0,020 mg Ni | |
| 300 mg Fe^{3+} | 0,0185 { 0,019 0,018 |
| 0,020 mg Ni | |

Remarque : Il a été tenu compte de l'essai à blanc dans les chiffres indiqués dans nos résultats.

b) Cuivre et cobalt.

Ce sont les seuls métaux qui accompagnent le nickel dans l'extraction par la diméthylglyoxime et le

chloroforme. Pour éliminer le cuivre Sandell préconise le lavage de la solution chloroformique par de l'eau légèrement ammoniacale (1/50). Quant au cobalt il n'interfère que si sa concentration est supérieure à celle du Ni, or un dosage ultérieur nous montrera que sa teneur dans le minerai est très faible.

Nous avons effectué les vérifications suivantes : à 50 cm^3 d'une solution acide contenant du nickel, du cuivre et du cobalt on a ajouté 20 cm^3 de citrate d'ammoniacal et de l'ammoniacal jusqu'à $p_{\text{H}} = 9$. On extrait Ni, Cu et Co par la diméthylglyoxime ; on lave par deux portions de 10 cm^3 AmOH 1/50, et on dose le nickel restant dans le chloroforme, comme il est indiqué ultérieurement.

Résultats :

| Ions ajoutés mg | Ni retrouvé mg |
|-----------------|-------------------------|
| 0,020 Cu | 0,0205 { 0,020 0,021 |
| 0,020 Ni | |
| 0,020 Cu | 0,022 { 0,0215 0,021 |
| 0,020 Ni | |
| 0,010 Co | |

Remarque : Dans la solution ammoniacale de lavage des essais ci-dessus nous avons essayé de doser le Cu par la méthode au diéthylthiocarbamate qui sera exposée ultérieurement, nous n'avons retrouvé que 60 % du cuivre ajouté.

APPLICATION AU DOSAGE DU NICKEL DANS LE MINERAI DE FER :

Toutes ces considérations nous ont amené à adopter le mode opératoire suivant :

Attaque du minerai :

Une prise d'essai de 0,250 g de minerai finement pulvérisé est attaquée dans un creuset de platine par 1 cm^3 HClO_4 à 70 %, et 3 cm^3 de HF concentré. On évapore sur un bain de sable puis on reprend le résidu sec par 2 cm^3 HClO_4 , et on évapore de nouveau. Le résidu est dissous par 5 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré, chaud et la solution est ajustée à 50 cm^3 .

Extraction du nickel :

A la solution chlorhydrique précédente on ajoute lentement 10 cc de citrate d'ammoniacal, puis de l'ammoniacal jusqu'à $p_{\text{H}} = 9$. On introduit 5 cm^3 de diméthylglyoxime et on extrait dans un décanteur le Ni par deux portions de 20 cm^3 de chloroforme pur. On lave la phase organique par deux portions de 10 cm^3 AmOH 1/50, on agite alors dans un décanteur le chloroforme avec deux portions de 10 cm^3 d'acide chlorhydrique N/5.

Dosage colorimétrique :

A la solution chlorhydrique contenant les traces de Ni, ou à une partie aliquote on ajoute 1 cm^3 d'eau de brome, de l'ammoniacal jusqu'à décoloration suivie, de $2,5 \text{ cm}^3$ en excès, et 1 cm^3 de solution de diméthylglyoxime. On dilue à 25 cm^3 et on mesure l'adsorption à $440 \text{ m}\mu$.

Résultats :

| Echantillon | % Ni | gr/Ni p. tonne |
|---------------------------------|--------|-------------------|
| Moulaine (siliceux) | 0,01 | 100 |
| Mont-St-Martin (siliceux) | 0,012 | 120 |
| Moulaine (calcaire) | 0,0075 | 75 |
| Tucquegnieux (calcaire) | 0,01 | 100 |

Réactifs utilisés :

Solution étalon de Ni : on dissout 0,4785 mg de $\text{SO}_4\text{Ni}_7\text{H}_2\text{O}$ pur R.P. dans 1.000 cm^3 d'eau acidulée (HCl. N/10).

Acide chlorhydrique : purifié par distillation de l'azéotrope dans un appareil en pyrex.

Ammoniaque : on prépare une solution pure d'ammoniaque par barbotage de gaz ammoniac dans de l'eau refroidie.

Diméthylglyoxime : on emploie une solution à 1 % dans l'alcool du produit R.P. prolabo.

Citrate d'ammoniaque à 20 % : on part d'une solution d'acide citrique purifié par cristallisation, et on neutralise par de l'ammoniaque purifiée ; la solution formée est traitée par de la diméthylglyoxime qu'on extrait au chloroforme jusqu'à ce que la phase organique reste incolore.

DOSAGE DU COBALT

Après le dosage du nickel il était tout naturel de rechercher la teneur en cobalt des minerais lorrains ; les procédés de dosage de traces de cobalt se sont développés sous l'impulsion des biologistes hollandais lorsqu'ils se sont aperçus du rôle important que jouait cet élément dans la nutrition du bétail (13). Si nous classons par ordre de sensibilité décroissante les réactifs colorimétriques actuels nous trouvons : le sel R nitrosé, la salicylaldioxime, l' α nitroso β naphтол, l'acide rubéanique, le sulfocyanure de Co en solution dans l'acétone ou l'alcool amylique. En supposant la teneur en cobalt des minerais lorrains inférieure à celle du nickel, nous devrions en trouver moins de 0.01 %, il nous faut donc prendre un réactif très sensible, le sel R nitrosé convient parfaitement, il donne un complexe rouge avec le Co stable en milieu nitrique.

Nous avons préparé le réactif de la façon suivante : à une solution chlorhydrique de l'acide R (2 hydroxy-3-6 naphthalènedisulfonique) maintenu à 5°, on ajoute lentement une solution de nitrite de sodium en agitant sans cesse. On dilue et on filtre la solution de sel nitrosé obtenu (14). Le réactif est extrait à l'éther et purifié par cristallisation.

1) LA REACTION COLORIMETRIQUE

Cette réaction a été beaucoup étudiée ; une récente mise au point a été faite par Young (15) sur le développement maximum de la coloration rouge du complexe Co + sel R nitrosé. En milieu tamponné (phosphate de Na — acétate de Na) à un p_H voisin de 5,5, on ajoute à la solution contenant le sel de cobalt une quantité déterminée de réactif, et l'on fait bouillir la solution pendant le temps nécessaire au développement de la coloration du complexe.

Si la solution à analyser contient d'autres métaux, il suffit d'ajouter de l'acide nitrique, pour détruire à l'ébullition tous les complexes organo-métalliques autres que celui du cobalt.

Il est nécessaire de préciser certains facteurs de la réaction tels que : le p_H , la quantité de réactif, la concentration en acide nitrique, par exemple, afin de ne pas considérer le mode opératoire adopté comme une recette.

a) Influence du p_H

Si le complexe rouge du cobalt, une fois formé, est très stable en milieu acide, par contre la vitesse de la réaction sel R nitrosé + Co varie beaucoup avec le p_H . La fig. (8) extraite d'une publication d'Ovenston et Parker (16) montre que la réaction est instantanée pour des valeurs du p_H comprises entre 4,5 et 5,5.

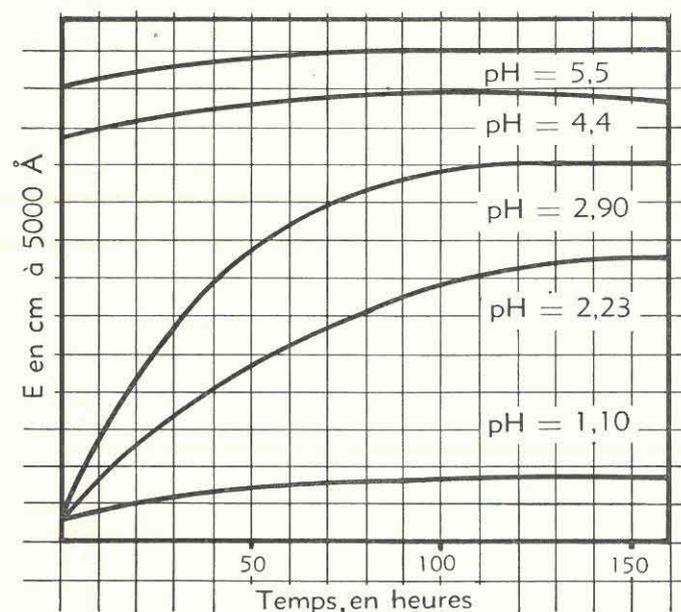


Fig. 8.

b) Influence de l'excès de réactif.

La solution aqueuse du sel R nitrosé étant colorée (jaune-paille), il convenait de déterminer la quantité minimum de réactif à introduire, et d'étudier l'influence de l'excès de ce dernier sur l'intensité de la coloration.

La fig. (9) exprime les résultats obtenus dans les essais suivants : on a ajouté à une solution contenant 0,1 mg de Co des quantités croissantes de réactif, et on a mesuré en lumière monochromatique les densités optiques des colorations du complexe cobaltique obtenues comme il sera indiqué ultérieurement. Il apparaît nettement qu'à 500 m μ l'excès de réactif n'a aucune influence sur l'intensité de la coloration, ce résultat s'explique d'ailleurs quand on compare les spectres d'adsorption du réactif et du complexe cobaltique, fig. (10) ; à 400 m μ l'absorption due au réactif est très importante, tandis qu'elle est très faible à 500 m μ . De plus l'apparition d'un palier permet de calculer la quantité minimum de réactif nécessaire : 4 cm³ d'une solution à 0,2 % de sel R nitrosé suffisent à complexer 100 γ de Co. On calcule facilement qu'il faut 8 mol/gr de réactif pour 1 atome gr. de Co : ceci est en désaccord avec le résultat de certains auteurs qui, par analogie avec la formule de l' α nitroso β naphтол, avaient attribué au complexe cobalt + sel R nitrosé la formule $[C_{10}H_5NO_2(SO_3Na_2)]_3Co$.

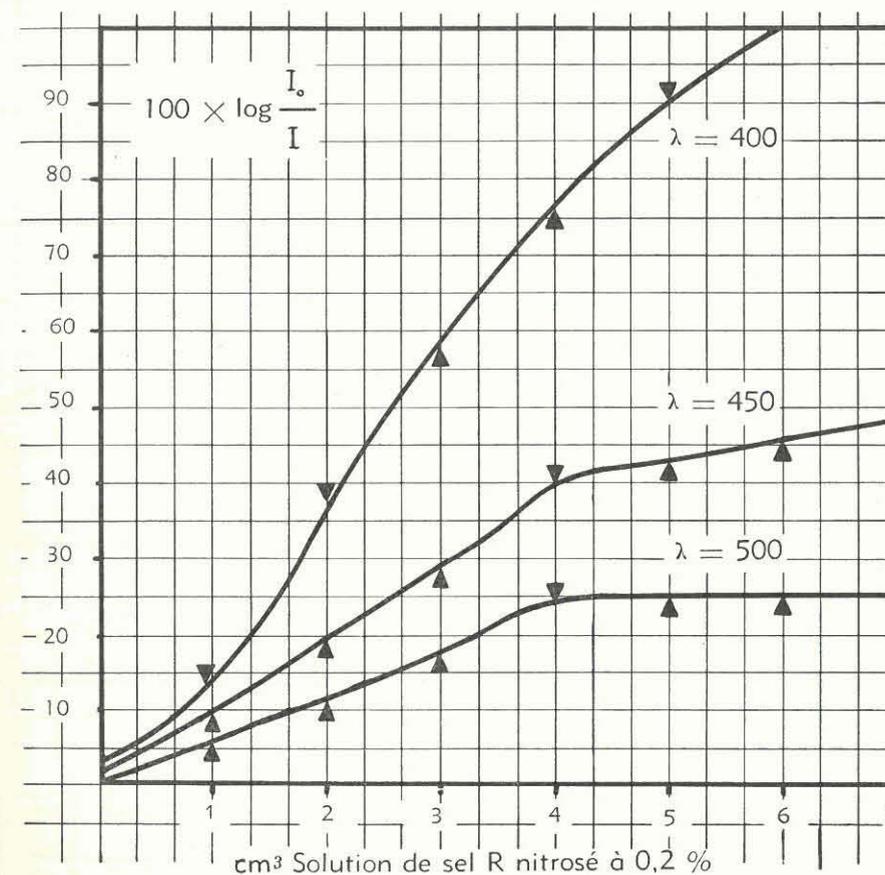


Fig. 9.

c) Influence de la concentration en acide nitrique.

L'introduction d'acide nitrique permet de supprimer l'interférence des métaux autres que le cobalt et en particulier du fer et du cuivre quand ils sont en quantité relativement faible. Mais il nous fallait connaître l'influence de la concentration finale en acide nitrique sur la stabilité du complexe cobaltique ; dans ce but nous avons fait les essais suivants : à partir de solutions identiques contenant 50 microgr de cobalt dans 10 cm³ d'eau, nous avons développé la coloration du complexe Co + sel R nitrosé, comme il est indiqué à propos de l'application au minerai, mais à chacune d'elles nous avons ajouté successivement de 1 à 10 cm³ d'acide nitrique ($d = 1,38$). La mesure de la densité optique de ces solutions à la longueur d'onde de 5.000 angströms nous permet de conclure que l'acide nitrique est sans action sur la stabilité du complexe. Les solutions obtenues ont une très grande stabilité puisqu'aucune variation de densités optiques n'a été observée au bout de 24 heures.

d) Spectres d'absorption. Choix de la longueur d'onde.

Pendant longtemps les chimistes ne furent pas d'accord sur la longueur d'onde à utiliser pour mesurer les

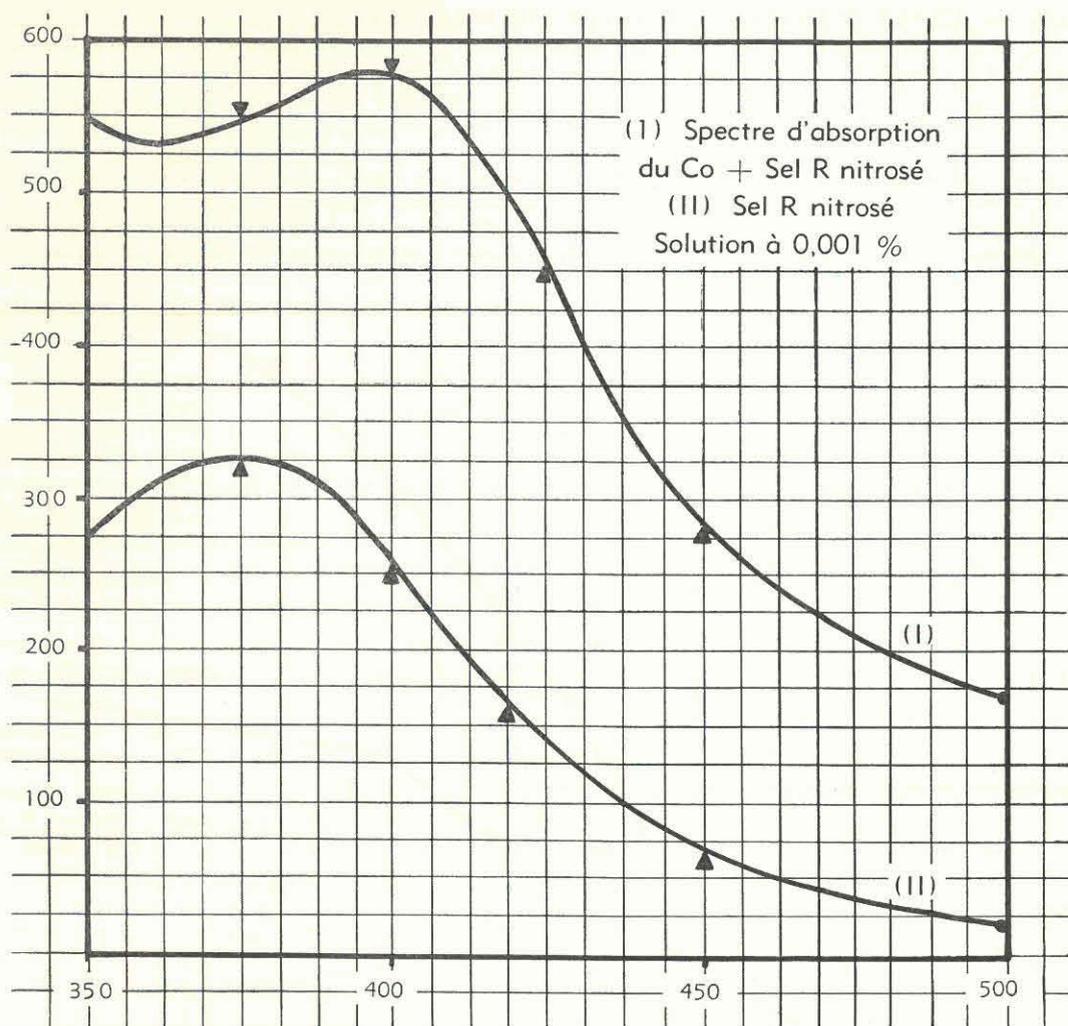


Fig. 10

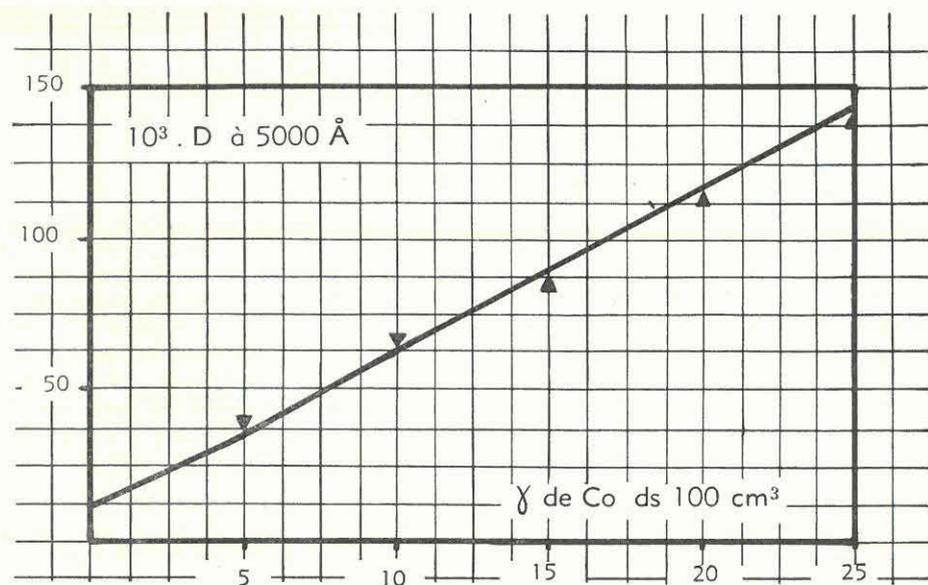


Fig. 11

densités optiques. En effet la solution aqueuse du sel R nitrosé absorbe fortement à 400 m μ , maximum d'adsorption du complexe coloré du cobalt, fig. (10). Il est préférable par conséquent d'employer une autre longueur d'onde et l'absorption du réactif est très faible vis-à-vis de celle du complexe. Ovenston et Parker (16) montrent qu'à 500 m μ l'absorption due au réactif est au maximum 5 % de l'absorption totale; nous avons effectivement vu qu'à cette longueur d'onde, fig (9), l'excès de réactif est sans influence sur la densité optique. On ne peut toutefois employer une longueur supérieure à 500 m μ , l'absorption du complexe cobaltique devenant elle-même très faible. La courbe densité optique-concentration construite à 500 m μ à partir de solution de sulfate de Co est représentée par la fig. (11).

2) METAUX INTERFERENTS

a) Le fer.

Si l'acide nitrique empêche l'interférence du fer quand il se trouve en faible quantité, en fait ce métal gêne le dosage du cobalt quand le rapport $\frac{\text{Fe}}{\text{Co}}$ est supérieur à 10. Nous avons pensé supprimer cette interférence en extrayant le fer à l'éther, par l'intermédiaire de son perchlorure; malgré des essais répétés nous ne sommes pas parvenus sur le minerai à une séparation suffisante du fer permettant de doser le cobalt directement après l'extraction.

Certains auteurs préconisent la précipitation du fer sous forme de fluorure ou de phosphate (17) (18), mais nous avons constaté sur des échantillons synthétiques que le cobalt était en partie adsorbé par ces précipités. Finalement la solution adoptée a été la suivante: Si l'extraction par l'éther du perchlorure de fer n'enlève pas la totalité de ce dernier, elle permet néanmoins d'abaisser suffisamment sa teneur pour rendre totale et sélective l'extraction en milieu citrate d'ammoniaque du sulfocyanure de cobalt, par un solvant organique; les conditions optima de cette extraction ont été indiquées par Bayliss (19): il faut opérer en milieu citrate d'ammoniaque à un pH voisin de 4, et en présence d'un gros excès de sulfocyanure d'ammoniaque afin d'augmenter la stabilité du complexe du Co (19); les meilleurs résultats ont été obtenus avec un mélange de 35 % d'alcool amylique + 65 % d'éther. Remarquons que la coloration bleue du complexe du Co, en solution organique, a été utilisée par certains auteurs (20) pour doser le cobalt, mais nous avons constaté que la teinte n'était pas stable et que les résultats n'étaient pas reproductifs.

b) Autres métaux.

Seuls le cuivre et le nickel pourraient interférer dans le dosage final au sel R nitrosé s'ils étaient en quantité importante: mais, d'une part leur présence dans le minerai à l'état de traces, et d'autre part l'extraction du cobalt par le sulfocyanure, ne permettent pas d'envisager l'interférence de ces deux métaux dans le dosage final.

3) APPLICATION AU MINERAI DE FER :

— attaque du minerai :

Dans un creuset de platine on attaque 0.500 gr de minerai par 2 cm³ de HClO₄ et 6 cm³ d'acide fluorhydrique; on évapore lentement au bain de sable; le résidu sec est repris par 2 cm³ de HClO₄ et l'on évapore à nouveau, tout en agitant avec une spatule de platine.

— extraction du fer :

Le résidu est repris par 50 cm³ d'acide chlorhydrique 1/1, on extrait alors le fer par 3 portions de 50 cm³ d'éther saturé de gaz chlorhydrique.

— extraction du cobalt :

La solution débarrassée d'une grande partie de son fer est neutralisée par de l'ammoniaque concentré jusqu'à précipitation de l'hydroxyde de fer restant que l'on dissout par quelques gouttes d'acide chlorhydrique; on ajoute alors 20 gr de sulfocyanure d'ammonium solide, et on neutralise la solution par du citrate d'ammonique jusqu'à disparition de la teinte rouge (le fer restant sert d'indicateur de virage); le fer est ainsi complexé et le p_H convient à l'extraction du sulfocyanure de cobalt. Celle-ci est effectuée à l'aide d'un mélange de 35 % d'alcool amylique et de 65 % d'éther. Deux portions de 25 cm³ suffisent pour enlever la totalité du cobalt présent.

— destruction du sulfocyanure :

Le sulfocyanure de cobalt est remis en phase aqueuse par agitation de la phase organique avec deux portions de 20 cm³ d'ammoniaque 2N. On évapore lentement à basse température; le résidu sec est oxydé

par l'acide nitrique 1/1; la réaction est quelquefois brutale et il faut éviter l'emploi d'acide concentré qui formerait un résidu jaune difficile à filtrer, qui est probablement un acide perthiocyanique. On reprend le résidu par 10 cm³ d'eau et on filtre éventuellement.

— dosage colorimétrique :

La solution aqueuse contenant les traces de cobalt est additionnée de 2 cm³ d'acide de Spekker et de 10 cm³ d'acétate de soude à 50 %. On introduit alors 1 cm³ de sel R nitrosé en solution dans l'eau à 0,2 % et l'on fait bouillir pendant 45 secondes; puis à la solution refroidie on ajoute 2 cm³ d'acide nitrique d = 1.38 et l'on porte de nouveau à ébullition pendant une minute. On dilue à 100 cm³ et on mesure la densité optique à 500 mμ.

Résultats :

| Echantillon | % Co | gr de Co p./tonne |
|---------------------------------|--------|-------------------|
| Moulaine (siliceux) | 0,0058 | 58 |
| Mont-St-Martin (siliceux) | 0,0055 | 55 |
| Moulaine (calcaire) | 0,0042 | 42 |
| Tucquegnieux (calcaire) | 0,0042 | 42 |
| Fond de la Noue (Homécourt).. | 0,0045 | 45 |

Réactifs utilisés :

alcool amylique : le produit livré a été distillé sous vide partiel.

acide de Spekker : on mélange 150 cm³ H₂SO₄ d = 1.84 avec 150 cm³ de H₃PO₄ d = 1.75; on dilue l'ensemble à 1.000 cm³.

sel R nitrosé : on utilisera une solution aqueuse à 0.2 %.

DOSAGE DU CUIVRE

La chimie organique a mis à la disposition des analystes un grand nombre de réactifs du cuivre très sensibles. Pour ne citer que les principaux, nous mentionnerons : la dithizone, l'acide rubéanique, la salicylaldoxime, la benzoïnoxime, le diéthylthiocarbamate de sodium, et le 2,2' diquinolyl ou cuproïne. D'après une étude récente publiée par J. Hoste (21) il apparaît que ce dernier est spécifique des ions cuivres puisque tous les métaux usuels n'agissent qu'à une concentration dix mille fois supérieure à celle du cuivre. Nous avons tenté de préparer la cuproïne par déshydrogénation catalytique de la quinoléine en présence de nickel (22) mais le rendement de la réaction est si faible que nous n'avons obtenu aucun résultat satisfaisant.

Nous avons fixé notre choix sur le diéthylthiocarbamate de sodium, plus sensible que l'acide rubéanique.

1) ETUDE DE LA REACTION COLORIMETRIQUE

C'est Delepine (23) qui montra le premier qu'en milieu légèrement acide, ou ammoniacal, les sels de cuivre donnent un précipité brun, ou une suspension colloïdale de diéthylthiocarbamate de cuivre. Lorsque le cuivre est à l'état de trace, la suspension colloïdale obtenue peut être stabilisée par de la gomme arabique, et faire l'objet d'un dosage néphélométrique (24), mais il est préférable d'extraire le diéthylthiocarbamate de cuivre par un solvant organique tel que le tétrachlorure de carbone, ou l'acétate d'amyle, et de mesurer la densité optique de la coloration jaune ainsi obtenue. L'extraction est totale lorsque les ions Cu^{2+} se trouvent en milieu citrate d'ammoniaque — ammoniaque, le p_H étant voisin de 9.

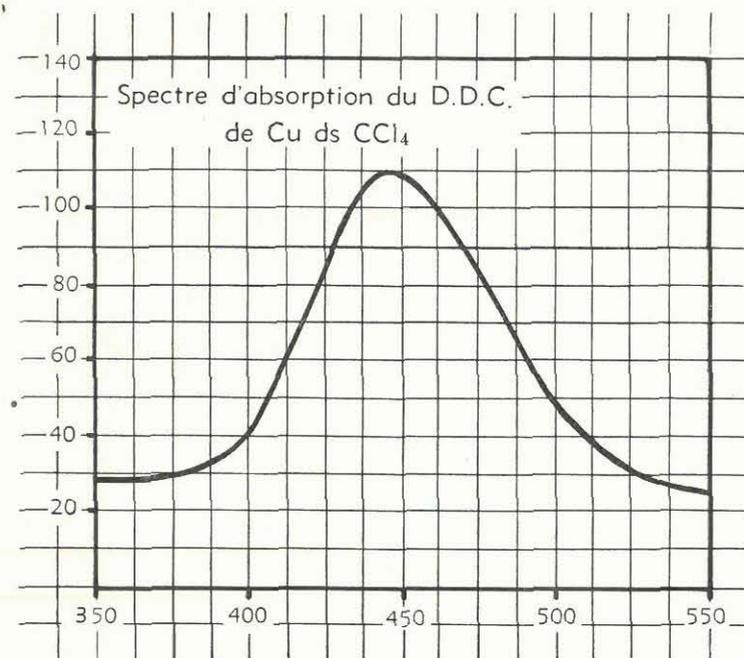


Fig. 12.

La fig. (12) représente le spectre d'adsorption du diéthylthiocarbamate de cuivre en solution dans le tétrachlorure de carbone. Il présente un maximum d'adsorption à 436μ ; longueur d'onde à laquelle nous avons tracé la droite donnant les densités optiques en fonction des concentrations, fig. (13). Cette courbe a été obtenue de la façon suivante : à 20 cm^3 de solution contenant successivement 5, 10, 15, 20 microgr. de Cu on ajoute 5 cm^3 de citrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque jusqu'à $\text{pH} = 9$ et 2 cm^3 de réactif. On extrait par deux portions de 20 cm^3 de tétrachlorure de carbone le diéthylthiocarbamate de Cu formé. On dilue à 50 cm^3 avec du CCl_4 et on mesure les densités optiques à 436μ ; la cellule étalon du spectrophotomètre contient du tétrachlorure de carbone pur.

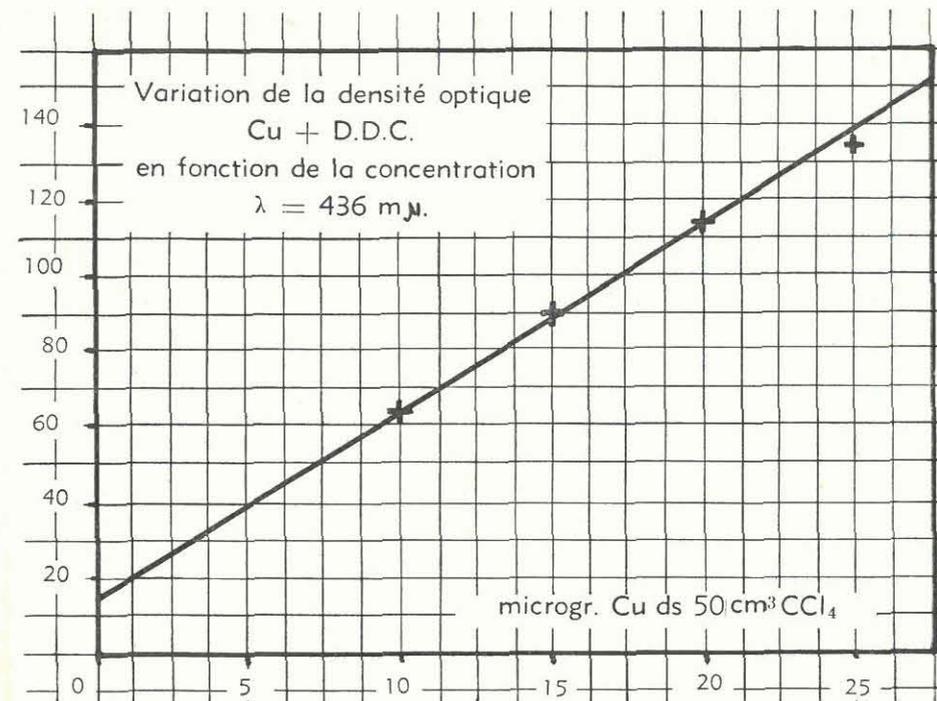


Fig. 13.

2) METAUX INTERFERENTS

Si le diéthylthiocarbamate est très sensible aux traces de cuivre, il est par contre peu spécifique, et dans le cas du minerai de fer nous aurons à étudier l'action perturbatrice du fer, du nickel, du cobalt, du manganèse.

a) Le fer.

Si la présence de citrate d'ammoniaque permet de doser 20 microgr. de Cu en présence de 5 mg de Fe^{3+} (25), au-dessus de cette teneur la séparation du fer est nécessaire. Il n'est pas possible de séparer Fe^{3+} et Cu par la précipitation classique de l'hydroxyde de fer, celui-ci adsorbant d'une partie des ions Cu^{++} . D'autre part les résultats du tableau (1) montrent qu'on ne peut extraire le perchlorure de fer par l'éther, la solubilité du cuivre dans cette phase n'étant pas nulle. L'acétate d'amyle par contre convient parfaitement, et présente en outre sur l'éther d'autres avantages : il décante très rapidement et dissout très peu d'acide chlorhydrique.

Nous avons fait les mesures suivantes : 150 mg de Fe et 0,020 mg de Cu sont contenus dans 25 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré et purifié. On extrait le fer par deux portions de 25 cm^3 d'acétate d'amyle. Dans la solution aqueuse on dose le fer par la méthode au $\text{Cl}_3\text{Ti-SCNK}$, et le cuivre par le diéthylthiocarbamate comme il a été indiqué ci-dessus. A la précision du dosage près, on retrouve les 0,020 mg introduits. L'extraction du fer par l'acétate d'amyle supprime donc bien son interférence.

b) Le manganèse.

Cet élément donne avec le diéthylthiocarbamate de sodium un complexe légèrement soluble dans le tétrachlorure de carbone, mais son absorption est relativement faible à 436μ et de plus la coloration est peu stable. On peut doser ainsi 10 γ de Cu en présence de 1 mg de Mn si on prend soin d'effectuer la mesure de densité optique un quart d'heure avec l'introduction du réactif.

c) Le nickel et le cobalt.

L'interférence de ces deux métaux, en particulier celle du nickel, quoique faible n'est pas négligeable. Certains auteurs préconisent la précipitation du nickel par la diméthylglyoxime (26), ou l'extraction du complexe par un solvant organique or le nickel étant à l'état de trace dans le minerai sa précipitation par la diméthylglyomine ne peut être envisagée, de même l'extraction par le chloroforme du complexe diméthyl-

glyoxime + nickel entraînerait du cuivre ; les densités optiques étant additives, nous avons donc été conduits à élaborer une courbe d'erreur, afin de connaître l'absorption due au Ni, sa teneur dans le minerai ayant été déterminée préalablement. Cette courbe a été construite de la façon suivante : à 5, 10, 15, 20 microgr. de nickel contenus dans 20 cm³ de solution acide, on ajoute 5 cm³ de citrate d'ammoniaque puis de l'ammoniaque jusqu'à p_H = 9, et 2 cm³ de la solution de diéthylthiocarbamate ; le complexe est extrait par 50 cm³ de CCl₄ et on mesure la densité optique de la solution à la même longueur d'onde que le cuivre : 436 mμ. La courbe de fig. (14) montre une variation sensiblement linéaire de la densité optique en fonction de la concentration en nickel.

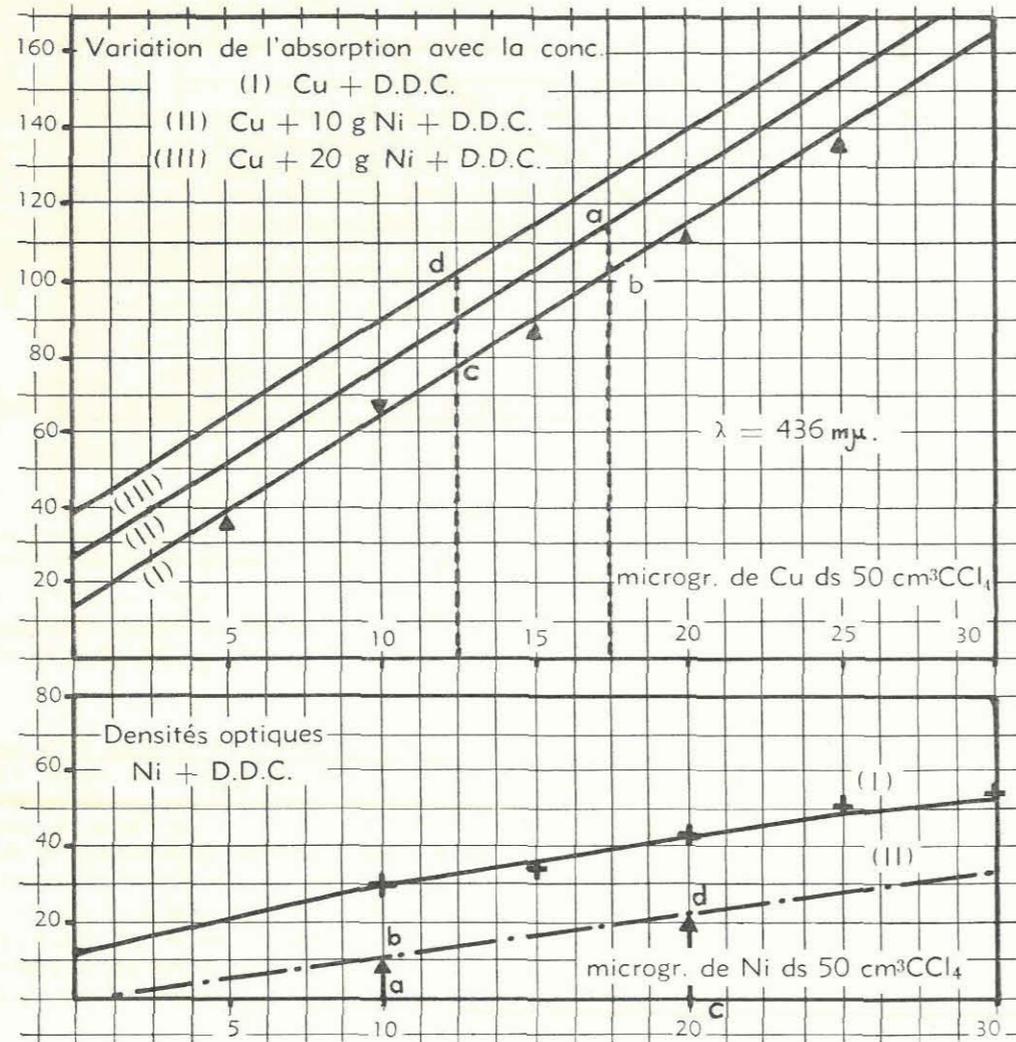


Fig. 14.

Chaque fois qu'on fera une mesure il faudra déduire de la densité optique lue, la quantité correspondante à l'absorption du nickel, qui est indiquée par la courbe (II) en pointillé de la fig. (14). Nous avons fait des essais semblables pour le cobalt, mais les corrections à apporter sont négligeables dans le cas du minerai.

3) APPLICATION AU MINERAI DE FER

Mode opératoire :

— attaque du minerai : une prise d'essai de 0,250 gr. de minerai finement pulvérisé est traitée dans un creuset de platine par 3 cm³ d'acide fluorhydrique et 1 cm³ de HClO₄, on évapore ; le résidu est repris par

5 cm³ de HClO₄ à 70 %, et on évapore à nouveau au bain de sable à une température voisine de 550°. (les perchlorates alcalins se transforment en chlorures à cette température)

— extraction du fer : le résidu est totalement dissous dans 25 cm³ HCl concentré et transféré dans un décanteur ; on extrait le fer par deux portions de 25 cm³ d'acétate d'amyle. Après extraction la phase aqueuse est portée quelques minutes à l'ébullition, puis ajustée à 50 cm³.

— dosage du cuivre : à une partie aliquote de la solution précédente (20 cm³), on ajoute 5 cm³ de nitrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque jusqu'à p_H = 9 et enfin 2 cm³ d'une solution de diéthylthiocarbamate. On extrait le complexe du cuivre par 50 cm³ de CCl₄ et on mesure la densité optique à 436 mμ, que l'on corrige selon la teneur en nickel.

— un essai à blanc est fait avec les mêmes quantités de réactifs.

Réactifs utilisés :

— citrate d'ammoniaque :

solution à 20 % purifiée par extraction des impuretés par le diéthylthiocarbamate (0,1 %) et le tétrachlorure de carbone.

— diéthylthiocarbamate de sodium :

la solution à 1 % dans l'eau est fraîchement préparée avant usage.

— solution standard de cuivre :

on dissout 0,964 gr. de SO₄Cu₅H₂O dans 500 cm³ d'acide chlorhydrique 0.1N pour avoir une solution contenant 0,1 mg/cm³.

4) RESULTATS

| Echantillon | % Cu | g de Cu par t |
|---------------------------------|--------|---------------|
| Moulaine (siliceux) | 0,0090 | 90 |
| Mont-St-Martin (siliceux) | 0,0070 | 70 |
| Tucquegnieux | 0,0060 | 60 |
| Moulaine (calcaire) | 0,0070 | 70 |
| Fond de la Noue (Homécourt) .. | 0,0060 | 60 |

4) AUTRE METHODE TRES RAPIDE DE DOSAGE DU CUIVRE

1) Principe

L'introduction en chimie analytique des complexones, sels de l'acide éthylène diamine-tétracétique (E.D.T.A.) $\left(\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{H}^2\text{C} \\ \text{HOOC}-\text{H}^2\text{C} \end{array} \right) > \text{N}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{N} < \left(\begin{array}{c} \text{CH}^2-\text{COOH} \\ \text{CH}^2-\text{COOH} \end{array} \right)$ permet de rendre le dosage du cuivre par le diéthylthiocarbamate beaucoup plus spécifique et rapide.

En effet, V. Sedivec et V. Vasak (27) se sont aperçus que la stabilité des complexes du fer, nickel, cobalt, manganèse et zinc avec le sel disodique de l'E.D.T.A. (complexone III) était telle que leur réaction avec le diéthylthiocarbamate était complètement masquée, seul le cuivre donne toujours un précipité avec ce réactif. Nous avons donc essayé d'appliquer une méthode semblable à celle que nous avons précédemment décrite, en

remplaçant le citrate d'ammoniaque par une solution de de complexone (III). Il n'a pas été possible de conserver le tétrachlorure de carbone comme agent d'extraction, ce solvant donnant un précipité avec les solutions concentrées de complexones, par contre l'acétate d'éthyle convient parfaitement.

Il nous a été aisé de déterminer à l'aide de solutions titrées les quantités minimum de solution de complexone III, permettant de doser, comme dans le minerai 0,010 mg de cuivre en présence de 100 mg de Fe^{3+} — 0,010 mg Ni et 0,020 mg de Zn. Ceci nous a conduit au mode opératoire suivant :

2) Application au minerai - Mode opératoire

a) Mise en solution. — Attaque perchlorique fluorhydrique précédemment décrite. Le résidu, repris par 5 cm³ ClH concentré, est dilué à 50 cm³.

b) Dosage. — On ajoute à une partie aliquote (25 cc) de la solution précédente 25 cm³ d'une solution de complexone III à 0.2M ; on neutralise par de l'ammoniaque jusqu'à virage au rouge sombre. Le pH est voisin de 10. On ajoute 2 cm³ d'une solution à 1 % de diéthylthiocarbamate et on extrait le complexe du cuivre par 25 cm³ d'acétate d'éthyle. On mesure à 436 m μ la densité optique de la solution obtenue.

3) Résultats

Cette méthode permet d'effectuer le dosage du cuivre en trente minutes, appliquée aux échantillons de minerais-types elle a donné les mêmes résultats que par la méthode précédente.

DOSAGE DU ZINC ET DU PLOMB

La présence du zinc ayant été signalée dans les poussières primaires et secondaires des gaz de hauts fourneaux, il nous a semblé utile de rechercher la teneur en zinc du minerai de fer lui-même en vue d'établir le bilan de sa répartition dans la fabrication de la fonte. Contrairement aux métaux que nous avons précédemment étudiés, le zinc possède peu de réactifs colorimétriques sensibles : seule la dithizone (diphénylthiocarbazone) convient bien au dosage de traces, mais ce composé n'étant pas spécifique du zinc nous avons contrôlé les résultats de la spectrophotométrie en mettant au point une méthode polarographique de dosage adaptable aux minerais de fer.

Le plomb ayant un comportement semblable à celui du zinc, nous avons pensé effectuer les deux dosages simultanément.

Le dosage que nous avons adopté comporte deux stades : d'une part l'isolement des traces de zinc et plomb par extraction à la dithizone, d'autre part le dosage proprement dit qui peut s'effectuer, soit par une méthode colorimétrique avec la dithizone, soit polarographiquement ; la nécessité d'un isolement préalable trouve sa justification dans le fait que la dithizone est un réactif peu spécifique et que certains agents complexants nécessaires au dosage colorimétrique proprement dit, tels que le cyanure ou l'hyposulfite, réagissent soit avec le fer ou le Mn, soit avec la dithizone elle-même, au pH convenant au dosage.

Nous exposerons tout d'abord les conditions d'extraction du plomb et du zinc, puis les méthodes de dosage proposées, et enfin leurs conditions d'application au minerai de fer. Le dosage polarographique préconisé constituera un procédé de vérification.

1) ISOLEMENT DES TRACES DE ZINC ET DE PLOMB

Le dosage du plomb à l'état de traces a été l'objet de la part des biologistes de nombreuses recherches. La plupart des méthodes classiques de séparation dont nous avons parlé au début de cette étude ont été appliquées : précipitation du sulfure avec un agent collecteur comme le cuivre par exemple (28) - dépôt électrolytique de l'oxyde de plomb, ou du métal lui-même - coprecipitation avec le sulfate de strontium (29) - extraction du dithizonate de plomb en milieu contrôlé. Au contraire pour le zinc, mis à part la précipitation du sulfure avec le cuivre ou le mercure comme agent collecteur, l'extraction du dithizonate de zinc est la seule méthode qui convienne.

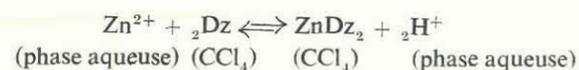
Emploi de la dithizone comme réactif d'extraction du zinc et du plomb.

De nombreuses études ont été entreprises sur ce sujet (30) (31) afin de rendre l'extraction des dithizonates de zinc et de plomb aussi sélective que possible. Les métaux susceptibles de réagir avec la dithizone sont groupés dans la classification périodique autour du Cd, Table (3), ils donnent lieu généralement en

| | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|
| Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | | | | |
| | | | Pd | Ag | Cd | In | Sn | | |
| | | | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | |

Table 3

milieu acide à l'équilibre



on peut donc écrire, si K est la constante d'équilibre :

$$\frac{[\text{ZnDz}_2]_{\text{CCl}_4}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{H}_2\text{O}}} = K \frac{(\text{Dz})^2 \cdot \text{Az}^{2+}}{[\text{H}^+]^2 \cdot \text{A}_{\text{H}}^{2+}}$$

si on suppose les coefficients d'activité (Az^{2+} , A_{H}^{2+}) constants on voit que l'extraction est fonction du pH et de l'excès de dithizone. Malheureusement la plupart des constantes d'équilibre ne sont pas connues, expérimentalement on a néanmoins déterminé la variation des coefficients d'extraction en fonction du pH, la fig. (15) montre bien qu'en fixant le pH entre des limites déterminées on peut extraire sélectivement un métal ; ces résultats viennent d'ailleurs d'être récemment confirmés (32) par l'emploi d'isotopes radios-actifs permettant facilement de suivre le partage du métal dans les différentes phases.

Dans le cas de l'extraction du plomb et du zinc, le procédé préconisé par Sandell, que nous avons employé est le suivant : à un pH compris entre 8,5 et 10, en milieu citrate d'ammoniaque-ammoniaque, on extrait les dithizonates de Zn - Pb et Cu, en présence de Fe, Al, Mn, etc... Une agitation de la phase organique avec une solution légèrement acide (0,01N ClH) fait repasser le zinc et le plomb à l'état ionique ; en fait la séparation avec le cuivre n'est pas totale et nous avons décelé au polarographe, ainsi que par le diéthylthiocarbamate, du cuivre dans la phase aqueuse. Nous tiendrons compte ultérieurement dans le dosage colorimétrique de la présence de ce cuivre.

Variation du coefficient d'extraction avec pH

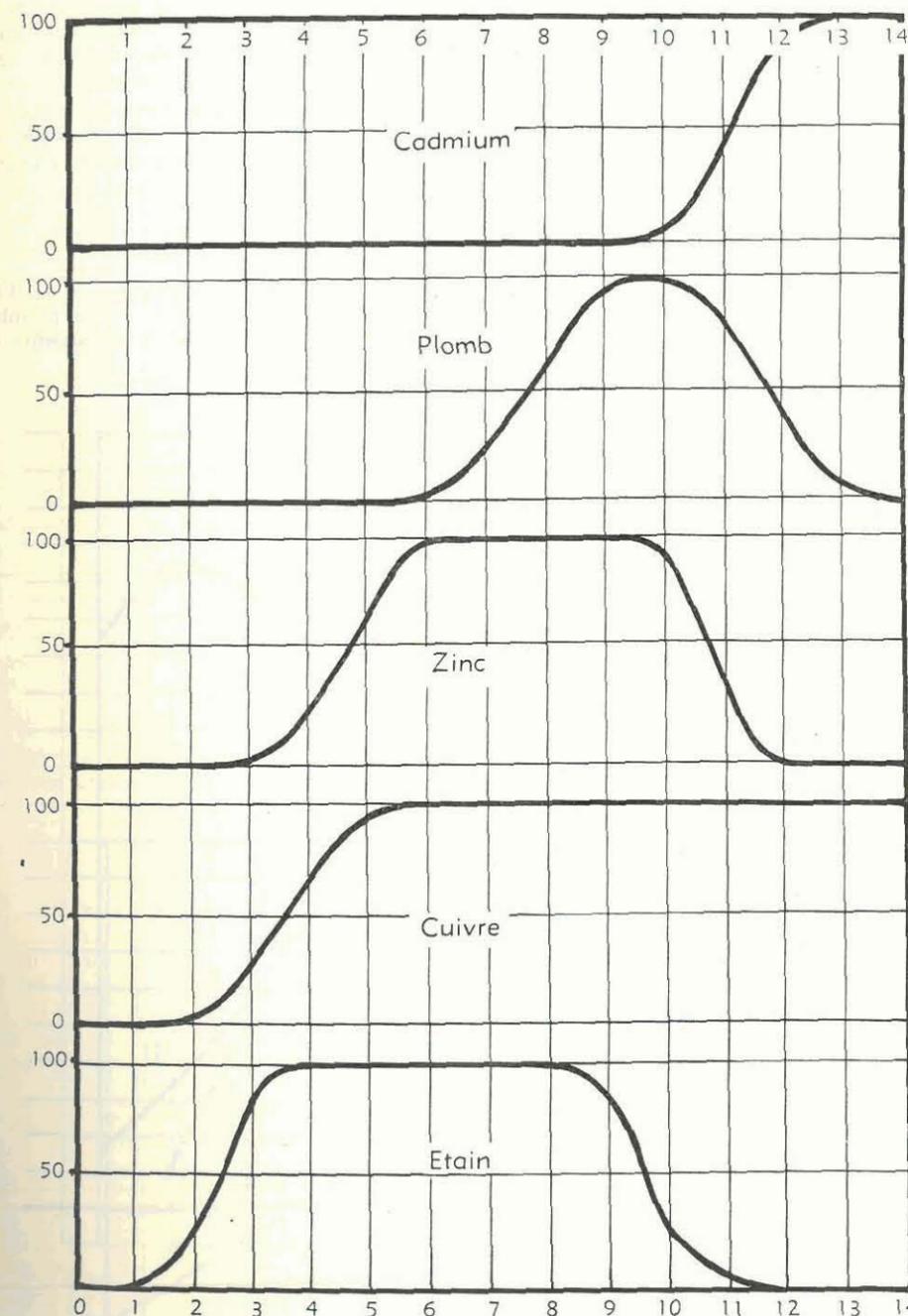


Fig. 15

2) DOSAGE COLORIMETRIQUE

Si la dithizone peut servir d'agent d'extraction, les dithizonates de métaux lourds, tous fortement colorés en solution dans le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme, peuvent être dosés colorimétriquement; nous avons choisi le tétrachlorure de carbone comme solvant car il est moins soluble dans l'eau, décante mieux que le chloroforme et la stabilité des dithizonates y est plus grande.

Chaque fois qu'on utilise la dithizone comme réactif en spectrophotométrie, deux méthodes peuvent être employées: on peut mesurer soit l'intensité de la coloration du dithizonate seul après avoir éliminé l'excès de dithizone, soit l'intensité de la coloration mixte dithizonate + dithizone en excès; le choix de l'un de ces procédés (que les Anglo-Saxons appellent « mono-color method », et « mixed-color method ») est dicté par la quantité de métal à doser. La première convient bien au dosage de quantités comprises entre 0,01 mg et 1 mg tandis que la seconde s'emploie dans la détermination de faibles quantités, ou il suffit d'utiliser une solution très diluée de réactif (0,001 %). Avant d'adopter telle ou telle méthode il sera donc nécessaire d'évaluer approximativement la teneur du métal à doser.

Spectre d'absorption.

Nous avons tracé à l'aide du spectrophotomètre de Beckman les spectres d'adsorption de la dithizone pure en solution dans le tétrachlorure de C, courbe (I) du dithizonate de Zn (courbe 2) et de plomb (courbe 3) fig. (16) obtenus à partir de solutions contenant en excès du Zn et Pb par rapport à la quantité de dithizone employée.

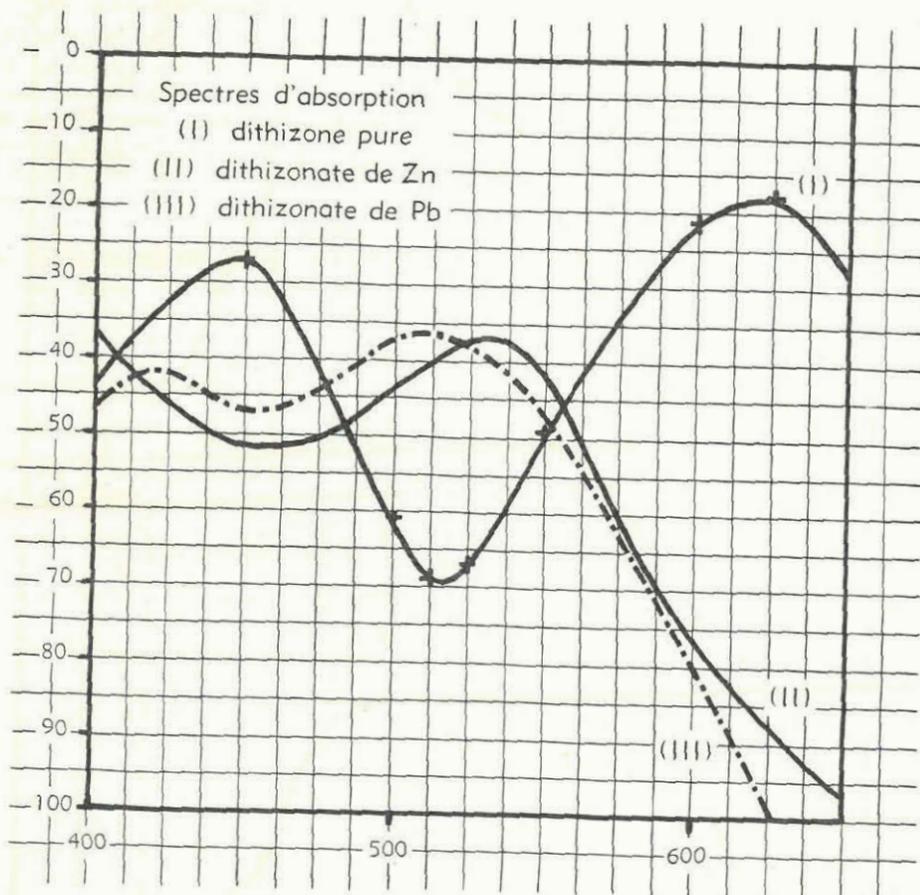


Fig. 16.

On voit que les maximums d'adsorption sont 535 mμ pour le zinc, 525 mμ pour le plomb, et 620 mμ pour la dithizone. Remarquons que le minimum d'adsorption du réactif est dans la zone des maxima des dithizonates, ce qui justifie l'emploi de la « mixed-color method ».

Construction de la courbe densités optiques-concentration.

a) Cas du zinc.

Nous avons employé pour construire cette droite la « mono-color method » inspirée de Fischer et Leopoldi (33). A des quantités de zinc allant de 0,010 mg à 0,050 mg en solution dans 20 cm³ de HCl 0,02N, on ajoute de l'acétate de soude jusqu'à virage du vert de bromocrésol, puis 2 cm³ en excès; le pH est alors voisin de 5,5 quand on ajoute une quantité déterminée d'hyposulfite. On extrait alors le zinc par de la dithi-

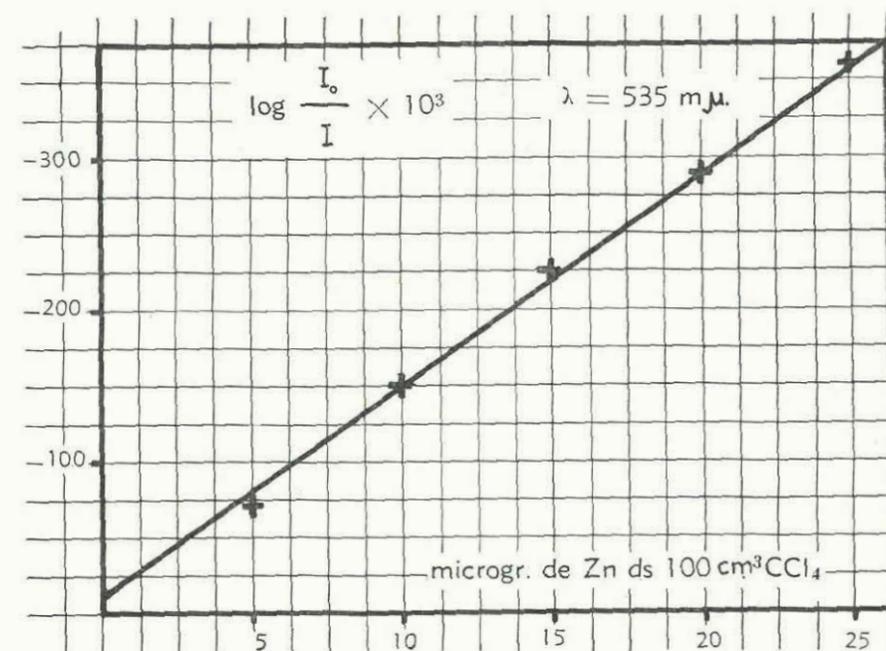


Fig. 17.

zone à 0,005 % en solution dans CCl₄ jusqu'à ce que la phase organique reste verte. Les portions extraites sont réunies dans un même décanteur, et lavées par deux portions de 10 cm³ d'une solution très diluée de sulfure de sodium afin d'enlever l'excès de dithizone.

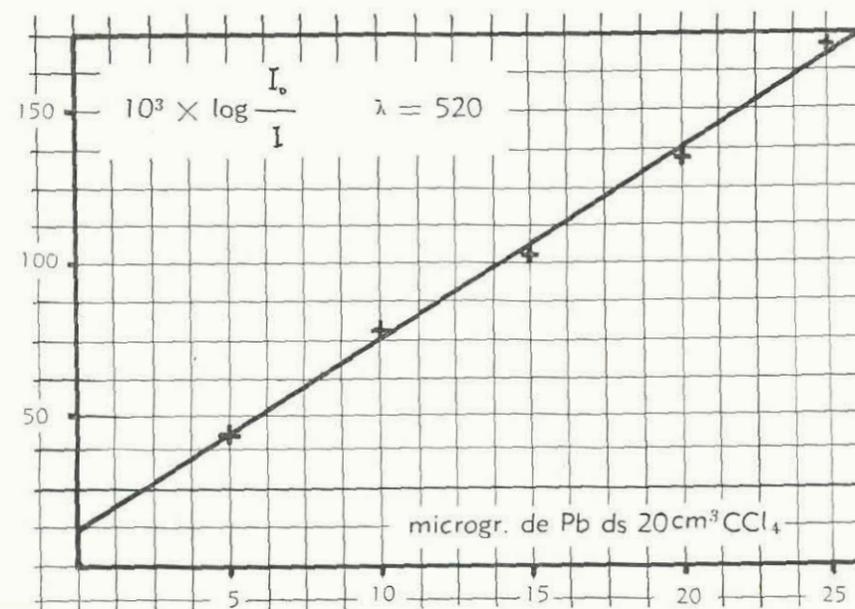


Fig. 18.

On dilue la solution de dithizonate de Zn à 100 cm³ par du CCl₄ et on mesure la densité optique à la longueur d'onde de 535 mμ. La courbe obtenue est représentée par la fig. (17).

b) Cas du plomb.

A 20 cm³ de solutions contenant respectivement de 0,001 mg à 0,010 mg de plomb, on ajoute du citrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque jusqu'à pH = 9, et une quantité déterminée d'une solution de cyanure de potassium. On extrait le plomb par 20 cm³ d'une solution de dithizone à 0,001 % ; la solution de dithizonate de plomb est diluée à 50 cm³ par du CCl₄ et on mesure son absorption à la longueur d'onde de 525 mμ. La courbe obtenue est représentée sur la fig. (18).

3) APPLICATION AUX DOSAGES DU ZINC ET DU PLOMB DANS LES MINERAIS DE FER

Avant d'appliquer aux minerais de fer les résultats que nous venons d'exposer il convenait d'étudier l'interférence des métaux susceptibles de gêner les dosages du plomb et du zinc. Si l'on effectue avant le dosage, l'extraction préalable des dithizonates en milieu citrate d'ammoniaque, les seuls métaux pouvant apporter des perturbations sont : le fer, le cuivre et le plomb dans le dosage du zinc.

a) Interférence du fer.

A trois prises d'essai de 20 cm³ d'une solution légèrement acide contenant 5 mg de Fe³⁺/cm³ nous avons ajouté à l'une 0,010 mg de Pb, à l'autre 0,020 mg de Zn, la dernière servant d'échantillon témoin. Après avoir extrait les dithizonates de zinc et de plomb en milieu citrate d'ammoniaque, nous avons dosé ces métaux par les méthodes colorimétriques précédemment décrites.

Résultats :

| Métaux ajoutés | Métaux retrouvés |
|---------------------------------------|------------------|
| 100 mg Fe ³⁺ , 0,010 de Pb | 0,011 mg Pb |
| 100 mg Fe ³⁺ , 0,020 Zn | 0,022 mg Zn |

En présence de 100 mg de Fe³⁺, on peut donc doser 0,020 mg de Zn et 0,010 mg de Pb à moins de 10 % près.

b) Interférence du cuivre et du plomb dans le dosage du zinc.

La totalité du plomb et une partie du cuivre accompagnant le zinc dans l'extraction des dithizonates, l'agent complexant à utiliser dans le dosage colorimétrique du zinc est l'hyposulfite ; nous avons donc déterminé les quantités minimum d'hyposulfite à ajouter pour doser 0,010 mg de Zn en présence de 0,010 mg de Pb et 0,010 mg de Cu.

La fig. (19) représente les résultats obtenus : à des solutions de 20 cm³ contenant les quantités ci-dessus de Cu, Pb et Zn, on ajoute des quantités croissantes d'une solution à 10 % d'hyposulfite, et on dose le zinc comme il a été indiqué. Le palier obtenu montre d'une part que 8 cm³ d'hyposulfite suffisent à complexer le Cu et le Pb introduits, et d'autre part que l'excès de S₂O₃Na₂ est sans action sur la densité optique de la solution. Dans les dosages ultérieurs nous ajouterons 5 cm³ d'une solution d'hyposulfite à 20 %.

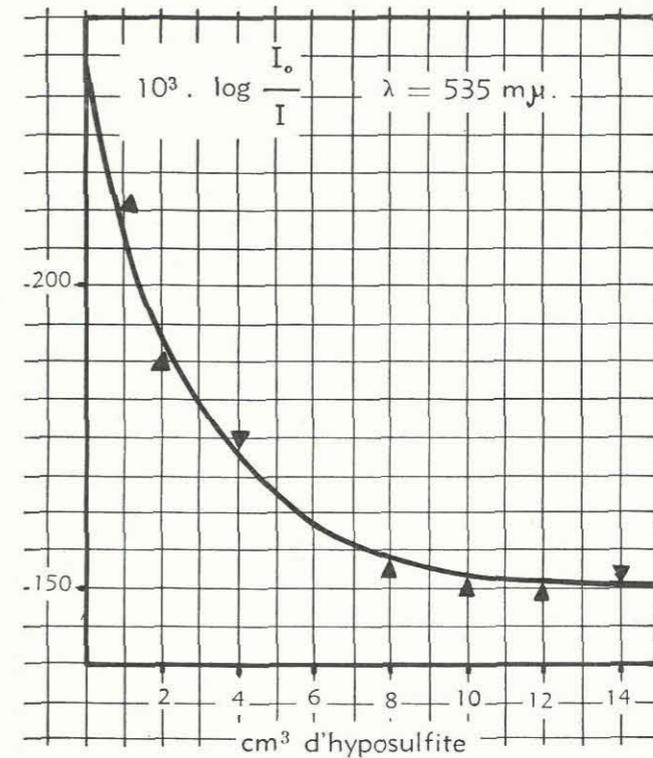


Fig. 19.

c) Interférence du cuivre et du zinc dans le dosage du plomb.

Des essais semblables aux précédents ont été faits pour le Pb en remplaçant la solution d'hyposulfite par une solution de cyanure de potassium à 0,1 % ; les solutions contenaient 0,020 mg de Zn, 0,010 mg de Cu et 0,010 mg de Pb.

Les résultats obtenus sont représentés par la fig. (20). Dans les dosages ultérieurs nous ajouterons 2 cm³ d'une solution de cyanure à 1 %.

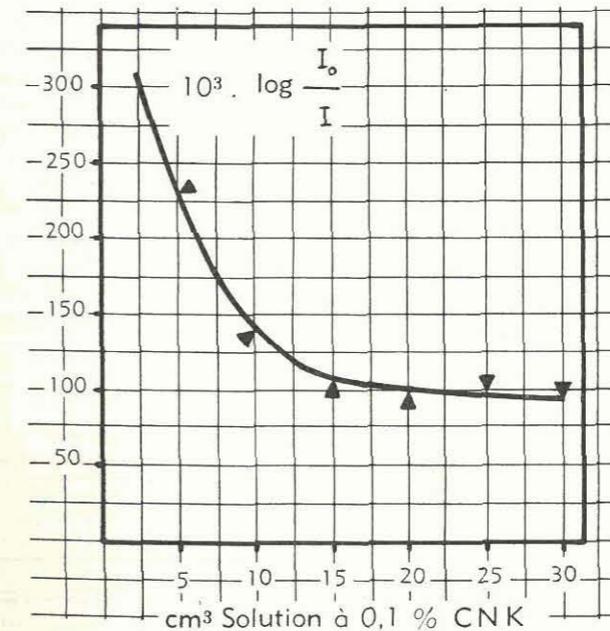


Fig. 20.

d) Mode opératoire.

Dans un creuset de platine on attaque 0,250 gr de minerai par 3 cm³ d'acide fluorhydrique pur, 1 cm³ d'acide perchlorique; on évapore lentement, on reprend le résidu sec par 1 cm³ d'acide perchlorique et on évapore de nouveau à une température voisine de 400°. Le résidu dissout dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique 1/1 est ajusté à 50 cm³ par de l'eau distillée (solution I). On prélève une partie aliquote de la solution I (10 cm³), à laquelle on ajoute 10 cm³ de citrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque concentré jusqu'à p_H = 9. Les dithizonates sont extraits par des portions de 5 cm³ de dithizone à 0,01 %; on s'arrête quand la phase organique reste verte. Les métaux extraits sont remis en solution aqueuse par agitation du tétrachlorure de carbone et des dithizonates avec deux portions de 10 cm³ de HCl 0.02N. Cette solution diluée à 25 cm³ est la solution II.

— Dosage du plomb: A 20 cm³ de la solution II, on ajoute 1 cm³ de citrate d'ammoniaque, 1 cm³ d'ammoniaque, et 2 cm³ d'une solution de cyanure et on dose le plomb comme il a été indiqué précédemment.

— Dosage du zinc: A 5 cm³ de la solution II, on ajoute de l'acétate de soude jusqu'à virage du vert de bromo-crésol, et 2 cm³ d'acétate en excès + 5 cm³ d'hyposulfite à 20 %; on dose le zinc par la méthode précédemment indiquée.

e) Résultats.

| Echantillon | Plomb gr/tonne | Zinc gr/tonne |
|---------------------------------|----------------|---------------|
| Moulaine (siliceux) | 130 | 380 |
| Mont-Saint-Martin (siliceux) .. | 70 | 240 |
| Moulaine (calcaire) | 70 | 240 |
| Tucquegnieux (calcaire) | 55 | 260 |

4) DOSAGE POLAROGRAPHIQUE DU ZINC ET DU PLOMB

La dithizone étant réputée comme réactif peu spécifique nous avons voulu vérifier par une autre méthode les résultats obtenus par la spectrophotométrie. La polarographie pouvait seule nous donner satisfaction dans ce dosage de trace; si cette méthode convient généralement bien aux dosages industriels systématiques par sa rapidité et sa précision, elle exige des séparations dans le cas du minerai qui rendent finalement le dosage aussi long que par une méthode spectrophotométrique. La mise en solution du minerai ne peut se faire autrement que par voie fortement acide, l'enregistrement polarographique de cette solution n'est pas alors possible pour différentes raisons: la vague des ions hydrogène interfère avec celle des ions Zn²⁺; la présence d'une quantité importante de fer nécessite l'emploi d'une sensibilité trop faible pour les quantités de zinc ou plomb présentes; la dithizone constituant un excellent réactif d'isolement du zinc et du plomb, nous nous servons de ce procédé d'enrichissement avant d'effectuer le dosage polarographique lui-même. Dans le cas du plomb nous nous sommes inspirés de la méthode employée par MM. Verain et Noisette pour la détermination du plomb dans les eaux. Quant au dosage du zinc les résultats les plus sensibles ont été obtenus en milieu sulfocyanure où le potentiel de demi-vague est voisin de -1 volt. Le mode opératoire que nous avons employé est le suivant:

a) Dosage du plomb.

La totalité de la solution II contenant le Pb, le Zn et le Cu est évaporée. Le résidu sec est repris à l'ébullition par un mélange HNO₃ + HCl (1 cm³ HCl + 4 cm³ NO₃H dilué à 100 cm³). On ajoute alors quelques gouttes d'acide perchlorique et on chauffe jusqu'à formation de fumées blanches afin de chasser l'acide nitrique; on neutralise la solution refroidie par l'ammoniaque jusqu'à virage du méthyl-orange; on ajuste à 2.5 avec de l'eau après avoir introduit 4 gouttes de caféine (suppresseur de maxima); on complète à 5 cm³ par de l'acétate d'ammoniaque à 20 %. Cette solution finale est introduite dans la cellule du polarographe et désoxygénée par un barbotage d'azote purifié. L'enregistrement polarographique est effectué entre -0,25 v. et -0,75 v. Pour rendre le dosage quantitatif on ajoute une quantité connue de Pb (0,020 mg dans

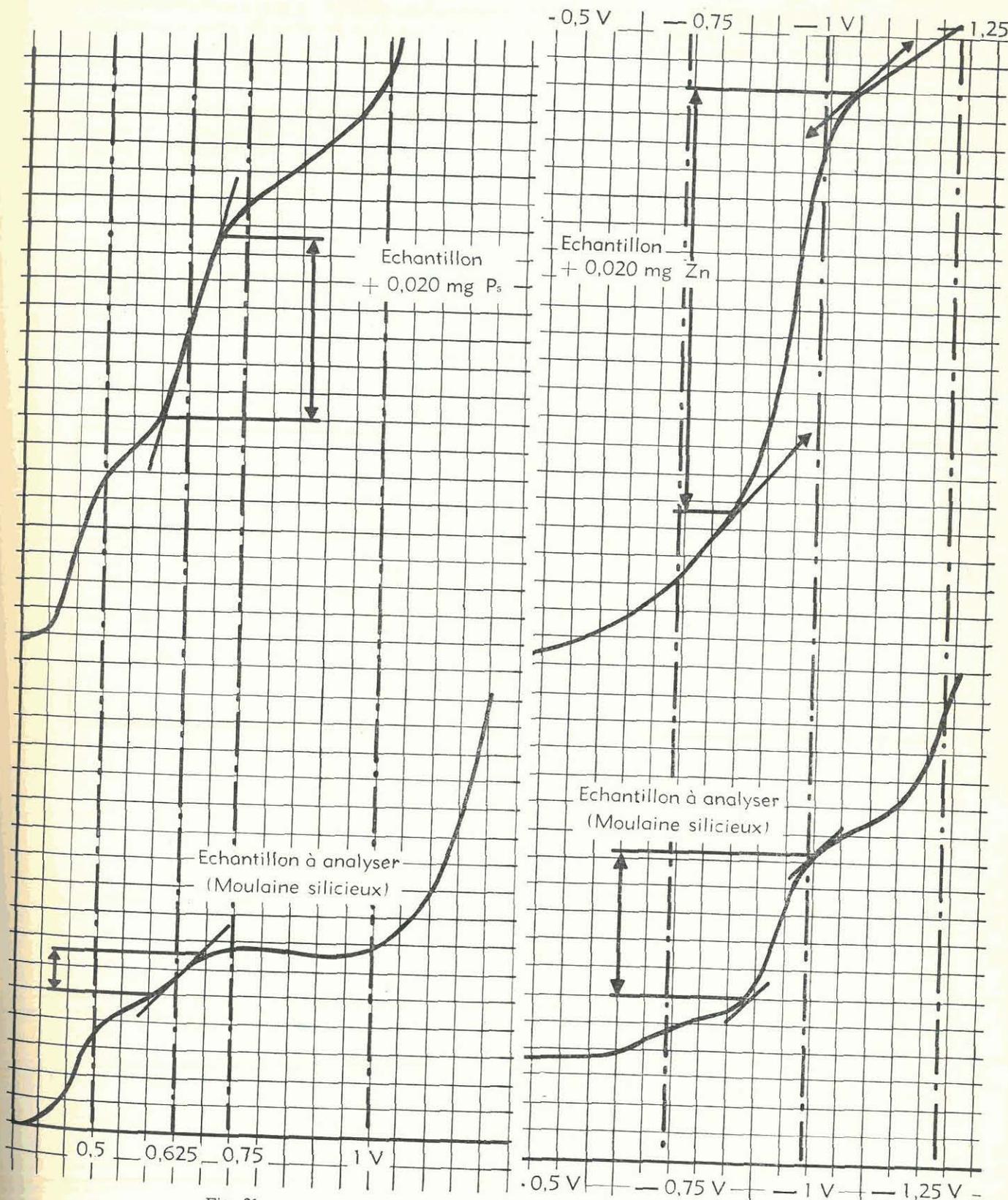


Fig. 21

Fig. 22

0,2 cm³ par exemple) à la solution à doser et on effectue après désoxygénation un nouvel enregistrement polarographique dans des conditions identiques. Il suffit de comparer les deux hauteurs de vague et d'appliquer la formule mentionnée au début de cette étude.

b) Dosage du zinc.

La solution II ou une partie aliquote est évaporée lentement; le résidu sec est repris par quelques gouttes de HCl 1/1, puis neutralisé par de l'ammoniaque en présence de bleu de bromothymol qui servira de suppressor de maxima; on ajuste avec de l'eau à 2,5 cm³ dans une micro-éprovette, puis on complète à 5 cm³ par une solution de sulfocyanure à N/5. On effectue l'enregistrement polarographique après désoxygénation par un courant d'azote. Le potentiel de demi-vague est -0,95 volt avec une électrode au calomel comme électrode de référence.

c) Résultats.

On détermine la quantité de zinc présente de même façon que pour le plomb, en ajoutant une quantité connue de zinc dans un volume connu. Le dosage n'a été effectué que sur un échantillon de Moulaine siliceux. Les polarogrammes obtenus sont représentés par les fig. (21) et (22). Le tableau (4) donne les résultats obtenus.

CONCLUSION

Les deux méthodes donnent des résultats bien concordants, la spectrophotométrie est néanmoins plus sensible et demande un appareillage moins onéreux à la portée de n'importe quel laboratoire.

| | I ₁ cmm | V cm ³ | a (mg) | I ₂ mm | v cm ³ | x (mg) | P. E. (mg) | % |
|----|-----------------------|----------------------|-----------|----------------------|----------------------|-----------|---------------|-------|
| Zn | 26 | 5 | 0,02 | 78 | 0,2 | 0,0095 | 25 | 0,039 |
| Pb | 7,5 | 5 | 0,02 | 33 | 0,2 | 0,0056 | 40 | 0,014 |

P. E. = prise d'essai en mg.

$$x = \frac{I_1 Va}{I_2(V+v) - I_1 V}$$

TABLE N° 4

| | Polarographie | Spectro- photométrie |
|----|---------------|-------------------------|
| Zn | 390 | 380 |
| Pb | 140 | 130 |

Réactifs utilisés.

La plupart des réactifs usuels contiennent du plomb ou du zinc, nous avons donc soigneusement purifié tous les réactifs utilisés et effectué un essai à blanc après chaque dosage. Nous mentionnerons les réactifs ayant suscités une purification particulière.

— *Acide fluorhydrique pur*: il contient généralement du plomb. On emploie la méthode préconisée par Rosenqvist (28). On effectue la coprécipitation du F₂Sr et du fluorure de Pb, en ajoutant 10 cm³ de Cl₂Sr à 10 % dans un litre de FH. On décante et on utilise la portion supérieure.

— *Ammoniaque*: purifiée par barbotage du gaz NH₃ dans l'eau refroidie.

— *Acide chlorhydrique*: redistillé dans un appareil en pyrex.

— *Citrate d'ammoniaque*: à 10 %, la solution est faite à partir d'acide citrique purifié par cristallisation et d'ammoniaque purifié. La solution ammoniacale ne doit donner aucune réaction avec la dithizone.

— *Cyanure de potassium* à 1 %: la solution ne doit donner aucune teinte rose avec de la dithizone 0.001 %, sinon on effectue l'extraction des métaux lourds avec une solution de dithizone très diluée (0.001 %).

— *Hyposulfite de Na* à 20 %: le sel a été purifié par cristallisations successives dans l'eau. La solution ne doit donner aucune teinte rose à la dithizone.

— *Tétrachlorure de C*: Purification: le tétrachlorure de carbone technique est chauffé à l'ébullition dans un ballon avec réfrigérant ascendant en présence d'une solution diluée de permanganate. La phase organique refroidie est desséchée sur Cl₂Ca est distillée.

RECHERCHE DU SUPPORT MINÉRALOGIQUE DES TRACES DE ZINC

En collaboration avec G. Turpin nous avons essayé de rechercher à quels éléments étaient liées les traces de zinc dans les minerais de fer. Généralement le zinc se trouve dans la nature sous forme de blende (SZn), de carbonate (smithsonite CO₃Zn), de silicate (calamine ZnO, SiO₂·xH₂O, ou willemitte SiO₂ZnO) ou de franklinite (Fe₂O₃ZnO). Une étude sur la recherche par attaques chimiques sélectives des composés du zinc dans les minerais de zinc grillés a été publiée très récemment (46) mais il n'est pas possible de l'appliquer aux minerais de fer.

a) Le zinc est-il sous forme de blende.

Lorsqu'on attaque un cristal de blende par un acide, à chaud, il y a libération de H₂S, alors que la pyrite de fer S₂Fe n'est pas touchée. Si la totalité du zinc est sous forme de blende la teneur en soufre libérable doit être au moins égale à $\frac{\% \text{ Zn} \times 32}{65}$. G. Turpin (34) a dosé le soufre libérable par un acide dans les échantillons types en attaquant le minerai par un mélange ClH + Cl₂Sn afin d'éviter l'oxydation de H₂S par le Fe³⁺; H₂S libéré est déterminé par iodométrie. Les résultats du tableau ci-dessous montre que, le minerai de Moulaine siliceux mis à part, une très petite portion du zinc peut exister à l'état de blende dans les minerais types analysés.

| Echantillon | Teneur en S atm/gr ds 100 gr | Teneur en Zn atm/gr ds 100 gr | Zn/S |
|----------------------|---------------------------------|----------------------------------|------|
| Moulaine (siliceux). | 50.10 ⁻⁵ | 58.10 ⁻⁵ | 1,16 |
| Mont-St-Martin ... | 18.10 ⁻⁶ | 37.10 ⁻⁵ | 20,6 |
| Moulaine (calcaire) | 3.10 ⁻⁵ | 37.10 ⁻⁵ | 12,7 |
| Tucquegnieux | 40.10 ⁻⁵ | 44.10 ⁻⁵ | 1,6 |

b) Le zinc est-il sous forme de carbonate.

Les carbonates étant attaquables à froid par le tampon acide acétique-acétate de soude à pH = 4, alors que les silicates ne sont pratiquement pas touchés, nous devrions retrouver le zinc en solution acétique s'il se trouve sous forme de carbonate.

Des essais ont été effectués sur les échantillons types de la façon suivante: 1 gr de minerai est attaqué par 200 cm³ de tampon acétique, à froid, avec agitation pendant 12 heures. On filtre le résidu d'attaque et on dose dans le filtrat: le calcium (afin de s'assurer de l'attaque totale des carbonates) et le zinc. N'ayant trouvé aucune trace de zinc dans le filtrat acétique, nous pouvons affirmer que le zinc n'est pas sous forme de smithsonite dans les minerais.

c) Le zinc est-il dans le réseau de la pyrite de fer.

G. Turpin a isolé par voie chimique, les pyrites contenues dans les échantillons types; nous avons recherché si le zinc était présent dans ce résidu pyriteux. Celui-ci est mis en solution par fusion alcaline oxydante et le zinc dosé par la méthode préconisée; aucune trace n'ayant été décelée, nous pouvons conclure que le zinc n'est pas lié à la pyrite.

CONCLUSION

Le zinc des minerais lorrains ne se trouve pas dans les pyrites, ni dans les carbonates. Il peut exister en partie seulement sous forme de blende, le reste est sous forme de ferrite ou de silicate.

BILAN DE REPARTITION DU ZINC DANS LE HAUT FOURNEAU

Dans l'atmosphère réductrice du haut fourneau et à la température qui règne dans l'ouvrage, il est à prévoir que le zinc contenu dans le minerai se volatiliserait, pour se condenser dans le circuit d'épuration des gaz du gueulard. En vue d'établir un bilan de la répartition du zinc, M. Wahl, ingénieur du service minéral de l'I.R.S.I.D., a effectué des prélèvements dans le circuit d'épuration des gaz d'un haut fourneau des aciéries de Longwy.

Nous avons dosé le zinc dans les poussières primaires, les poussières de Cottrel, les agglomérés et le laitier.

Au moment du prélèvement (20/5/51) la charge était la suivante :

- 45 % de minerai de Tucquegnieux
- 25 % de minerai de Godbrange
- 30 % d'agglomérés

du coke de la Ruhr et 400 kg de scories Martin pour 20 t de charge.

On passait 900 t de minerai et d'agglomérés par jour pour une production de 286 t de fonte, 300 t de laitier, 46 t de poussières primaires et 5,7 t de poussières de Cottrel.

Les analyses que nous effectuées ont donné les résultats suivants :

| | |
|---|---------|
| Minerai de Godbrange et Tucquegnieux (teneur en zinc) | 0,03 % |
| Laitier (teneur en zinc) | 0,005 % |
| Poussières primaires (teneur en zinc) | 0,54 % |
| Poussières secondaires (teneur en zinc) | 1,2 % |
| Agglomérés (teneur en zinc) | 0,12 % |

Nous pouvons donc établir le bilan approximatif de répartition. Pour 1 t de fonte produite :

| | | |
|----------------|--|-----------------|
| <i>Entrées</i> | | |
| 3.1 t | 2.2 t de minerai à 0.03 % | 0,660 kg |
| | 0.9 t agglomérés à 0.12 % | 1,080 kg |
| | Total | 1,740 kg |
| <i>Sorties</i> | | |
| | 1 t de laitier à 0,005 % | 0,050 kg |
| | 160 kg poussières primaires à 0,52 % | 0,830 kg |
| | 20 kg poussières secondaires à 1,2 % | 0,240 kg |
| | Total | 1,120 kg |

Ces chiffres font apparaître un déficit en zinc de 0,620 kg par tonne de fonte produite, dont une partie est peut-être absorbée par les réfractaires du haut fourneau.

RECUPERATION DU ZINC DES POUSSIÈRES

Comme le montre le tableau précédent la teneur en zinc des poussières primaires est de 0,52 %, or en moyenne la fabrication de 1 t de fonte est accompagnée de 150 kg de poussières soit 0,780 kg de zinc ; la production française en fonte a atteint en 1951 : 8.736×10^3 t ce qui représente une quantité voisine de 7.000 t de zinc dans les poussières, soit le septième de notre production nationale ; il était peut-être intéressant de rechercher un procédé simple et bon marché de récupération de ce zinc des poussières. Les essais de lavage que nous avons effectués avec différentes solutions ammoniacales ont mis en évidence des rendements si faibles que nous n'avons pas poursuivi nos travaux dans ce sens.

DOSAGE DU POTASSIUM ET DU SODIUM

Du point de vue de la métallurgie, le dosage de ces deux métaux dans le minerai de fer n'a évidemment qu'un intérêt très limité, mais dans le cadre du travail effectué dans notre laboratoire, à savoir la détermination par des voies chimiques des espèces minéralogiques contenues dans les minerais de fer, il pouvait être intéressant de connaître les teneurs en sodium et potassium; il est en effet hautement probable que ces alcalins sont liés à la silice et à l'alumine dans des argiles existant dans le minerai. La détermination de ces deux éléments est un problème étudié depuis longtemps sur les roches silicatées. Les difficultés se rencontrent à la fois pour la mise en solution de l'échantillon et pour le dosage proprement dit des alcalins.

L'attaque perchlorique-fluorhydrique, suivie d'une redissolution acide, comme toutes les méthodes d'attaque totale, ne peut convenir car la mise en solution de la totalité des éléments du minerai rend nécessaire des séparations successives qui accumulent les causes d'erreur sur le dosage final. Il faut donc utiliser une mise en solution sélective.

Récemment une étude systématique de la décomposition thermique des perchlorates (35) a suggéré à G. Marvin et Woolaaver (36) une méthode rapide de mise en solution et d'isolement des alcalins, malheureusement nous montrerons que dans le cas des minerais de fer lorrains elle n'est pas applicable, aussi avons-nous utilisé finalement la méthode classique dite de L. Smith en ne gardant que le procédé d'attaque, et en remplaçant les dosages gravimétriques ordinaires utilisant l'acétate d'uranyle, le cobaltinitrite de sodium, ou l'acide perchlorique, qui sont longs, délicats et peu précis, par la spectrophotométrie de flamme.

Nous mentionnerons tout d'abord les essais qui nous ont fait rejeter la mise en solution par décomposition thermique des perchlorates, puis nous étudierons le dosage spectrophotométrique lui-même.

1) ISOLEMENT DES ALCALINS PAR DECOMPOSITION THERMIQUE DES PERCHLORATES

Elle est basée sur le fait que tous les perchlorates métalliques à l'exception des perchlorates de Na, K, Li, Ca, sont décomposés en oxydes dès 550° alors que les derniers cités se transforment en chlorures solubles. Il suffit de reprendre par de l'eau chaude le résidu de décomposition pour isoler les alcalins et le calcium. Le mode opératoire préconisé par G. Marvin et Woolaaver (36) est le suivant :

L'échantillon est attaqué dans un creuset de Pt, par un mélange d'acides fluorhydrique et perchlorique ;

TABLEAU N° 5

| Ions introduits | Na ou K (mg) introduits | Na ou k (mg) retrouvés | Perte | % Perte |
|--|-------------------------|------------------------|------------------|----------------|
| 100 mg Fe ³⁺ 50 mg Ca ²⁺ 10 mg Al ³⁺ | 4,4 Na 5,1 K | 4,38 Na 5,0 K | 0,02 Na 0,1 K | 0,5 % 2 % |
| 100 mg Fe ³⁺ 50 mg Ca ²⁺ 10 mg Al ³⁺ 10 mg PO ⁴ ... | 4,4 5,1 | 2,70 4,3 | 1,70 Na 0,8 K | 38 % 16 % |
| — id. — + 100 mg Zr | 4,4 Na 5,1 K | 2,5 Na 4,4 K | 1,9 Na 0,7 K | 43 % 13,5 % |
| — id. — + 45 mg Ti | 8,8 Na | 5,5 Na | 3,3 Na | 37 % |
| Mont-Saint-Martin | 4,4 Na 5,1 K | 3,5 Na 4,5 K | 0,9 Na 0,6 K | 20 % 12 % |

P.S. : Ces résultats représentent les moyennes de deux essais dans lesquels il a été tenu compte des essais à blanc.

il est évaporé lentement; le résidu sec est repris par HClO₄ et évaporé à nouveau. Le résidu sec est maintenu à 550° pendant 30 minutes dans un four à moufle. Après refroidissement on reprend la masse par de l'eau ammoniacale, et on filtre. Dans le filtrat on dose les alcalins. Nous avons appliqué une méthode semblable à des échantillons synthétiques constitués à partir de volumes connus de solutions titrées contenant du fer, du titane, de l'aluminium, du calcium, du sodium et des ions PO⁴... dans des proportions voisines de celles du minerai. Le filtrat contenant les alcalins et le calcium est ajusté à 250 cm³, et le dosage du Na et du K se fait aisément au spectrophotomètre à flamme, le calcium étant à une concentration trop faible pour interférer. Les résultats de ces essais sont représentés dans le tableau (5). Il apparaît nettement que la présence d'ions PO⁴... gêne dans le dosage; une partie du sodium est probablement retenue sous forme de métaphosphate complexe insoluble dans l'eau; nous avons pensé empêcher cette réaction en introduisant du zirconium ou du titane de façon à former le phosphate insoluble correspondant; les chiffres du tableau précédent prouvent qu'il n'en est rien. Des essais ont été faits sur le minerai de Mont-Saint-Martin lui-même: pendant l'attaque perchlorique-fluorhydrique on a ajouté des quantités connues de Na et K; il semble que l'adsorption du Na soit supérieure à celle du K, d'après les résultats ci-dessous.

Cette méthode ne convenant pas parfaitement au cas du minerai de fer, nous avons cherché un autre procédé.

2) METHODE DE DOSAGE PROPOSEE

L'attaque perchlorique-fluorhydrique ne permettant pas une séparation rapide des alcalins, nous avons effectué la mise en solution du minerai par la méthode L. Smith: elle consiste essentiellement en un frittage à 750° de l'échantillon finement broyé avec un mélange de CO₂Ca + ClNH₄; les alcalins passent à l'état de chlorures, les autres métaux formant des silicates mixtes avec la chaux ou des carbonates insolubles. On reprend la masse par de l'eau chaude et on filtre; le filtrat contient en plus des alcalins du calcium et du magnésium; généralement le calcium est précipité par de l'oxalate d'ammoniaque; on évapore le résidu et on pèse les chlorures après avoir chassé les sels ammoniacaux. Le sodium est dosé par l'acétate triple et le potassium par différence. Cette méthode est très longue (48 heures), de plus les filtrations successives, l'emploi de réactifs qui même garantis purs contiennent toujours des alcalins, sont autant de raisons qui diminuent sa précision.

Dans le filtrat contenant les alcalins, le calcium et le magnésium il est beaucoup plus facile de doser les alcalins par le spectrophotomètre à flamme; la présence de quantités importantes de sels de calcium, quand la prise d'essai dépasse 2 gr (4 à 5 g/l de calcium), nécessite quelques précautions spéciales, évitant les précipitations et l'introduction de réactifs.

Le principal élément interférent étant le calcium, il serait possible d'étalonner les déviations du galvanomètre du spectrophotomètre avec des solutions titrées de Na et K contenant la même quantité de Ca. Mais très récemment G. H. Osborn et M. Johns (37) ont démontré que tous les cations et anions interféraient dans un dosage au spectrophotomètre; pour éviter cet écueil on ajoute à la solution de l'échantillon des quantités croissantes et connues d'alcalins dans un volume connu; si la variation d'intensité lumineuse en fonction de la concentration est linéaire il est alors aisé de calculer la quantités initialement présente. Le procédé appliqué au minerai nous a donné de bons résultats, et l'application du mode opératoire que nous préconiserons ci-dessous permet d'effectuer le dosage du sodium et du potassium en moins de deux heures.

3) APPLICATION AUX MINERAIS DE FER ET AUX POUSSIÈRES DES GAZ DU GUEULARD

— Fusion :

On mélange intimement 2 gr de minerai avec 12 gr de CO₂Ca et 2 gr de ClNH₄ exempts d'alcalins. Ce mélange introduit dans un creuset de Pt est maintenu à 750° pendant 45 minutes. On reprend la masse frittée par de l'eau chaude et on filtre. Le filtrat est ajusté à 250 cm³ (Solution 1).

— Dosage :

La déviation du galvanomètre du spectrophotomètre à flamme est étalonnée arbitrairement à 100 avec une solution titrée (25 mg/l pour le K et 50 mg/l pour le Na), de façon à opérer toujours dans les mêmes conditions. La longueur d'onde est voisine de 7.400 Å pour le potassium et de 5.900 Å pour le sodium. A des portions de 25 cm³ de la solution 1 on ajoute 0, 0,05 cm³, 0,1 cm³ et 0,2 cm³ d'une solution de K ou Na à 1 g/l, soit A, a₁, a₂, a₃, les déviations correspondantes du galvanomètre; supposons qu'un essai à blanc fait avec les mêmes quantités de réactif donne une déviation b, et que la variation de l'intensité soit

proportionnelle à la concentration de l'élément, celle-ci sera de : $\frac{4(A-b)}{a_1 - a_2}$ mg/l, et pourcentage dans le

minerai est donnée par l'expression : $\frac{(A-b)}{a_1 - a_2} \cdot \frac{100}{p}$, où p = poids de la prise d'essai en mg.

— Résultats :

Le tableau (6) ci-dessous donne le détail des mesures effectuées sur les quatre échantillons de minerais types. Le terme correctif du sodium est important, celui du potassium est faible. La variation de l'intensité est proportionnelle à la concentration, elle est égale en moyenne à 12,5 pour une variation de 4 mg de K par litre et à 7 pour une variation de 4 mg/l de Na, alors qu'avec des solutions titrées on a une déviation de 17 pour le K et une déviation de 8 pour le Na pour la même variation de concentration. L'interférence du Ca et du Mg est donc plus importante dans le dosage du K que dans celui du Na.

TABLEAU N° 6

| Echantillon | | N° | A | b | a ₁ | a ₂ | $\frac{A-b}{a_2-a_1}$ | Moy. | % |
|------------------------------|----|----|------|------|----------------|----------------|-----------------------|------|---------|
| Moulaine (siliceux) | K | 1 | 30,8 | 1,5 | 48 | 60,5 | 2,46 | 2,52 | 0,13 % |
| | | 2 | 31,5 | 1,5 | 44 | 56 | 2,58 | | |
| | Na | 1 | 14 | 5,5 | 21 | 29 | 1,26 | 1,16 | 0,058 % |
| | | 2 | 13 | 5,5 | 20,5 | 27,5 | 1,07 | | |
| Mont-St-Martin (siliceux) | K | 1 | 49,5 | 2,5 | 63,5 | 75 | 3,75 | 3,65 | 0,18 % |
| | | 2 | 46,5 | 2,5 | 59 | 72 | 3,55 | | |
| | Na | 1 | 12 | 5,5 | 16,5 | 25 | 0,77 | 0,73 | 0,036 % |
| | | 2 | 11 | 5,5 | 15 | 23 | 0,69 | | |
| Moulaine (calcaire) | K | 1 | 43,5 | 2,25 | 56 | 68,5 | 3,3 | 3,15 | 0,10 % |
| | | 2 | 40 | 2,25 | 53 | 65 | 3,0 | | |
| | Na | 1 | 14,5 | 8,2 | 20,5 | 26,5 | 1,03 | 0,84 | 0,03 % |
| | | 2 | 12 | 8,2 | 18 | 24,5 | 0,64 | | |
| Tucquegnieux (calcaire) | K | 1 | 35 | 2,25 | 47 | 60,5 | 2,17 | 2,2 | 0,07 % |
| | | 2 | 34,5 | 2,25 | 48 | 58,5 | 2,3 | | |
| | Na | 1 | 22 | 8,2 | 30 | 38 | 1,72 | 1,78 | 0,06 % |
| | | 2 | 22 | 8,2 | 30 | 37,5 | 1,84 | | |

Nota : La prise d'essai était de 3 gr pour les échantillons calcaires, et de 2 gr. pour les minerais siliceux.

ESSAIS DE DÉTECTION
DU CADMIUM, DU GERMANIUM ET DE L'ÉTAIN
dans les minerais lorrains
et les poussières de gaz de hauts fourneaux

MÉTHODES EMPLOYÉES

Pour des raisons diverses nous avons été amenés à rechercher dans les minerais de Lorraine : le cadmium, l'étain et le germanium. Nous indiquerons rapidement le principe des méthodes que nous avons employées ; celles-ci quoique très sensibles ne nous ont pas permis de déceler des traces de ces métaux dans les minerais lorrains.

I. — LE CADMIUM

La dithizone constitue là encore un excellent réactif d'isolement des traces de cadmium. En effet le dithizonate de cadmium stable en milieu basique 1 N, est très soluble dans un solvant organique fig. (15), alors que le zinc, le plomb restent en solution aqueuse (38). Mais la coloration du dithizonate de cadmium dans le tétrachlorure de carbone n'est pas stable, de plus en milieu fortement alcalin la dithizone elle-même s'oxyde facilement, il est par conséquent difficile d'effectuer un dosage colorimétrique.

Nous avons donc préféré effectuer un dosage polarographique : La phase organique contenant les dithizonates est agitée avec une solution acide 0,1 N ; les traces de cadmium ainsi isolées sont « polarographiées » en milieu ClK 0,1 N. Les essais que nous avons effectués sur un échantillon de « Moulaine siliceux » minerai lorrain le plus sulfureux et zincifère, et sur les poussières d'épuration de gaz de hauts fourneaux de Mont-Saint-Martin n'ont donné aucun résultat.

II. — L'ETAIN

Le dosage des traces de cet élément par des méthodes chimiques est très délicat par suite des difficultés de mise en solution et d'isolement de l'étain.

Nous avons tout d'abord supposé que l'étain se trouvait dans le minerai sous forme de cassitérite et adopté le mode opératoire suivant : à la suite de traitements nitriques et alcalins, on a isolé par centrifugation un résidu auquel on fait subir dans un creuset en porcelaine une fusion sulfo-alcaline ($S + CO_3Na_2$). L'étain solubilisé à l'état de sulfostannate est isolé selon un procédé préconisé par Treadwell et dosé néphélométriquement par le cupferron (39).

Cette méthode n'ayant pas mis en évidence de traces d'étain dans le résidu insoluble, nous avons employé une autre méthode basée sur la distillation de Br_4Sn (40) et par laquelle nous pouvons déceler les composés de l'étain autres que la cassitérite. L'étain isolé par distillation peut être détecté colorimétriquement par le toluène 3.4. dithiol (41).

Ces deux procédés appliqués sur des échantillons de 10 gr de minerais types grillés ne nous ont donné aucun résultat.

III. — DETECTION DU GERMANIUM

En 1937 Morgan et Davies (42) trouvaient dans les poussières de fumées d'usine à gaz du germanium en relativement haute concentration (0.3 à 1.24 %) et récemment un procédé semi-industriel d'extraction et de raffinage du germanium des poussières de fumées de gazogènes vient d'être mis au point en Angleterre (43). Il est démontré aujourd'hui que ce germanium provient du charbon et que pendant la cokéfaction cet élément reste dans le coke. Il nous est donc apparu intéressant de rechercher ce corps dans les poussières d'épuration de gaz de hauts fourneaux.

La plupart des méthodes analytiques utilisées consistent à séparer le germanium des autres éléments par distillation du tétrachlorure.

L'analogie des propriétés du silicium et du germanium a conduit certains auteurs à utiliser la réduction du germanomolybdate par Sn^{2+} comme procédé de dosage. Mais la contamination des réactifs par le silice rend ce dosage très douteux (44).

Nous avons préféré employer une méthode colorimétrique récente (45) basée sur la coloration violette que donnent l'hématoxyline oxydée avec des traces de germanium maintenues à $p_H = 3.5$. L'échantillon de poussières, grillé à basse température afin d'éliminer l'arsenic, est introduit dans un ballon à distiller de 300 cm³ ; on l'attaque par 100 cm³ ClH concentré et on distille le tétrachlorure de germanium ; la température se fixe vite aux environs de 110°, température d'ébullition du mélange azéotropique ClH + H₂O. Les vapeurs sont amenées dans de l'eau froide, un courant d'azote maintient un balayage systématique des gaz. Le distillat contient donc le germanium, du perchlorure de fer et de l'acide chlorhydrique. Lorsque le germanium est à l'état de traces, la présence de ce dernier est très gênante car la réaction germanium-hématoxyline se fait à $pH = 3.5$ dans un volume de 5 cm³ au maximum, et il n'est pas possible d'évaporer ou de neutraliser la solution. Les auteurs préconisent l'extraction en milieu ClH 10N du $GeCl_4$ par le tétrachlorure de carbone, suivie d'une agitation de la phase organique avec de l'eau afin d'éliminer l'acide chlorhydrique.

Cette méthode a été appliquée à des échantillons de 25 gr de poussières primaires et secondaires des gaz de hauts fourneaux de Mont-Saint-Martin ; afin de rendre l'attaque chlorhydrique plus aisée, la prise d'essai a été fondue avec du CO_3Na_2 dans un creuset en fer de grosse capacité ; la masse fondue a été broyée avant d'être introduite dans le ballon à distiller.

Nous n'avons trouvé dans ces échantillons aucune trace de germanium la réaction à l'hématoxyline pouvant déceler facilement 0,005 mgr Ge, la teneur des poussières en germanium est certainement inférieure à 2.10^{-5} %.

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons mis au point et appliqué à quelques échantillons types du minerai de fer lorrain un certain nombre de méthodes physico-chimiques, simples, rapides et relativement précises qui permettent de doser le chrome, le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le plomb, le sodium et le potassium, et éventuellement le cadmium et le germanium, contenus dans ces minerais.

Le tableau récapitulatif ci-dessous indique les teneurs trouvées dans les quatre échantillons-types :

| Métal dosé | Moulaine siliceux | Mont-St-Martin siliceux | Moulaine calcaire | Tucquegnieux calcaire |
|-----------------|-------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------|
| Chrome | 160 | 140 | 80 | 100 |
| Nickel | 100 | 120 | 75 | 100 |
| Cobalt | 58 | 55 | 42 | 42 |
| Cuivre | 90 | 70 | 60 | 70 |
| Zinc | 380 | 240 | 240 | 290 |
| Plomb | 130 | 70 | 70 | 55 |
| Sodium | 580 | 360 | 300 | 600 |
| Potassium | 1300 | 1800 | 1000 | 700 |

Les résultats sont exprimés en gr. par tonne.

Ces méthodes appliquées systématiquement à un très grand nombre de minerais donneront peut-être des résultats qui expliqueront les différences de vitesse de réduction dans le haut fourneau et dans les appareils de réduction directe, de minerais à priori très semblables ; le nickel, le cobalt et le cuivre pouvant être considérés comme des catalyseurs, accélèrent la réduction ou la désulfuration. D'autre part ces éléments doivent se retrouver dans la fonte, et les résultats que nous avons obtenus laissent prévoir une teneur maximum de 0.03 % de ces métaux, pour des fontes préparées avec des charges exemptes de toutes adjonctions de ferrailles. Il n'est pas impossible que la présence de ces traces ait une influence sur les propriétés de ces fontes. Par contre le zinc, le sodium et le potassium ont certainement une action néfaste sur le revêtement réfractaire ; étant donné l'atmosphère réductrice et la température de l'ouvrage le zinc se volatilise et se concentre en partie, dans les poussières avec les alcalins. La réintroduction de ces corps dans les agglomérés, sans traitement d'élimination risque d'accélérer l'usure des réfractaires.

Enfin la connaissance de tous ces éléments peut donner des renseignements utiles dans le problème plus général de la reconstitution des espèces minéralogiques du minerai.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. Daudel : Radioactivité au service de l'analyse chimique. Anal. Chim. Acta 1952 - 5 - 426.
- (2) N.S. Poluetkov : J. Applied Chem. U.R.S.S. 1941 - 14 - 702.
- (3) P. Wenger et R. Duckert : Hel. Chim. Acta 1944 - 27 - 1839.
- (4) Cazeneuve : Bull. Soc. Chim. 1901 - 25 - 277.
- (5) M. Stover : Jour. Ann. Chem. Soc. 1928 - 50 - 2363.
- (6) G.P. Rowland : Jour. Am. Chem. Soc. An. Ed. 1939 - 11 - 442.
- (7) D. Brand : Chim. Anal. 1935 - 17 - 203.
- (8) Sandell : Ind. Eng. Chim. Anal. Ed. 1936 - 8 - 336.
- (9) R. Ferguson et C. Banks : Anal. Chem. 1951 - 23 - 448.
- (10) T.C. Ovenston et C.A. Parker : Anal. Chim. Acta 1950 - 4 - 149.
- (11) Orliac : Thèse Fac. Sciences, Toulouse 1947.
- (12) Sandell et R. Perlick : Ind. Eng. Chim. Anal. Ed. 1939 - 11 - 309.
- (13) F.J. Stare et C.A. Elvehjem : J. Biol. Chem. 1932 - 99 - 473.
- (14) H.S. van Klooster : J. Am. Chem. Soc. 1921 - 43 - 746.
- (15) Young : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1946 - 18 - 474.
- (16) Ovenston et Parker : Anal. Chem. Acta 1950 - 4 - 145.
- (17) I.V. Tananaev : Zavodskaya Lab. 1946 - 12 - 140.
- (18) V. North, R.C. Wells : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1942 - 14 - 859.
- (19) N.S. Bayliss et R.W. Pickering : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1946 - 18 - 446.
- (20) R.S. Young, J. Hall : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1946 - 18 - 262.
- (21) J. Hoste : Anal. Chim. Acta 1950 - 4 - 23.
- (22) J.P. Wibaut : Rec. Tra. Chim. Pays-Bas 1935 - 54 - 805.
- (23) Delepine : Comptes Rendus 1908 - 146 - 981.
- (24) T.P. Hoar : Analyst 1937 - 62 - 657.
- (25) L.A. Haddock et N. Evers : Analyst 1932 - 57 - 495.
- (26) L.I. Butler : J. Assoc. Official Agr. Chem. 1942 - 25 - 567.
- (27) V. Sedivec, V. Vasak : Trav. Chim. Tchécoslovaquie 1950 - 15 - 260.
- (28) I.T. Rosenqvist : Am. J. Sci. 1942 - 240 - 359.
- (29) K. Bambach et J. Cholak : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1941 - 13 - 504.
- (30) L.P. Biefeld et T.M. Patrick : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1942 - 14 - 275.
- (31) E.B. Sandell : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1937 - 9 - 464.
- (32) G. Boussières et C. Ferradini : Anal. Chim. Acta 1950 - 4 - 610.
- (33) H. Fischer, G. Leopoldi : Wiss. Veroffentlich Siemens Konzern 1933 - 12 - 44.
- (34) G. Turpin : Thèse Faculté de Science de Nancy, 1952.
- (35) G. Marvin et L. Woolaver : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1945 - 17 - 474.
- (36) G. Marvin et L. Woolaver : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1945 - 17 - 554.
- (37) G.H. Osborn, M. Johns : Analyst 1951 - 76 - 410.
- (38) H. Fischer et Léopoldi : Mikrochim. Acta 1937 - 1 - 30.
- (39) Treadwell : Manuel de Chimie Analytique (Dunod Ed.), Paris 1943.
- (40) N.H. Low : Analyst 1942 - 65 - 296.
- (41) R.E.D. Clark : Analyst 1936 - 61 - 242.
- (42) G.T. Morgan, G.R. Davies : Chem. Eng. Ind. 1937 - 717.
- (43) A.R. Powell : Jour. Appl. Chem. 1951 - 1 - 541.
- (44) Orliac : Thèse Faculté Sciences Toulouse 1947, page 30.
- (45) Havina Newcombe : Ana. Chem. 1951 - 1023.
- (46) E. Frenay, R. Collée : Anal. Chim. Acta. 1952 - 6 - 31.

ANNEXE

DÉTERMINATION DU CARBONE ORGANIQUE
dans les minerais Lorrains

DÉTERMINATION DU CARBONE ORGANIQUE dans les minerais de fer

Les méthodes de détermination du C des matières organiques contenues dans les sols, ou minerais se ramènent généralement à l'un des trois procédés suivants :

1) Combustion par voie sèche, dans O² ou l'air du C des matières organiques avec ou sans isolement de celles-ci (1), (2), (3) ;

2) Oxydation par voie humide du C et dosage du CO² libéré par absorption ou manométriquement. (4) à (5) à (8) ;

3) Méthodes rapides par titration, dans lesquelles le C réduit une quantité connue d'un oxydant (MnO⁴K - Cr²O⁷K² - FeCy⁶K⁴) que l'on titre en retour. (9) (10) (11) (12).

Disons tout de suite que, si le troisième procédé peut donner des résultats rapides et intéressants dans la comparaison de sols de même types (14) il ne convient pas pour le minerai de fer, où les éléments réducteurs tels que le S des pyrites, le fer ferreux des chlorites ou de la sidérose, donneraient un facteur correctif élevé, long à déterminer.

Les méthodes de combustion du C par voie sèche d'après le rapport publié en 1935 par « Organic Carbon Committee of the International Society of Soil Science » devraient être considérées comme les méthodes standards, mais elles nécessitent un appareillage généralement coûteux, de plus il faut résoudre le problème de l'élimination des carbonates si l'on isole les matières organiques, ou celui de la dissociation de ces mêmes carbonates (à partir de 550° pour le CO³Mg, et 600° pour le CO³Ca) si on effectue directement la combustion du C dans un four dont la température peut varier de 420° à 800°, selon les auteurs.

Dans le cas de l'oxydation des matières organiques par voie humide, on peut déterminer le C organique soit par différence entre le carbone total (attaque par un mélange acide oxydant), et le C minerai (attaque du sol par mélange acide réducteur) ou bien on élimine les carbonates par attaque acide-réductrice, et l'on dose le C organique séparément.

Les minerais de fer contenant peu de matières organiques, et beaucoup de carbonates le premier procédé donnerait un terme correctif trop élevé. Ainsi s'offre à nous deux possibilités : isoler les matières organiques et doser le C par voie sèche de la même manière qu'en chimie organique, ou bien éliminer seulement les carbonates et oxyder les matières organiques restantes par voie humide. Les récents travaux de Van Slyke et Folch (4) ayant abouti à un mélange oxydant donnant le rendement théorique dans l'oxydation difficile de matières telles que le cholestérol, ou l'acide palmitique, nous avons optés pour cette deuxième solution.

PRINCIPE DE LA METHODE ADOPTÉE (fig. 1)

Nous nous sommes efforcés d'effectuer au cours du dosage le minimum d'opérations (transvasement - filtration) sur le minerai lui-même. Toutes celles-ci seront conduites dans le même tube à réaction C.

a) Elimination du CO² des carbonates par solution acide (l'acide est introduit par l'ampoule à brome A).

b) Siphonage des filtrats d'attaque et de lavage par la pastille de verre fritté F.

c) Oxydation du carbone organique restant par le mélange type de Van Slyke : « combustion fluid » : acide chromique, sulfurique, phosphorique, iodique, et absorption du CO² formé par la soude titrée, après épuration des gaz, et avec balayage d'azote décarbonaté.

DISCUSSION DES OPERATIONS EFFECTUEES

a) Elimination du CO² des carbonates :

Elle doit s'effectuer sans oxydation du C organique, c'est la raison pour laquelle nous avons au préalable détruit les carbonates en utilisant les propriétés réductrice et acide de la solution d'anhydride sulfureux. Le gaz SO² arrivait par la pastille de verre fritté dans la solution aqueuse contenant le minerai et refroidit par un mélange eau-glace. La solution étant saturée, l'arrivée de SO² était supprimée et l'attaque poursuivie au bain-marie. On contrôlait la fin de l'attaque par l'absence de trouble dans les derniers tubes absorbeurs contenant l'eau de chaux, le SO² étant arrêté par un mélange eau oxygénée + SO⁴H². Cette élimination du CO² par S O² est longue, aussi avons-nous comparé les résultats obtenus, dans le dosage du C organique du minerai du

« Fonds de la Noue » (seul échantillon de l'époque), en éliminant les carbonates soit par le SO² soit par ClH 1/1 ; les chiffres obtenus sont semblables (0,08 et 0,07 %) à la précision du dosage près, ainsi nous n'avons utilisé par la suite que l'acide chlorhydrique pour éliminer les carbonates. Notons qu'il n'est pas possible de faire cette comparaison sur un minerai synthétique puisque nous n'avons aucun renseignement sur la nature des matières organiques présentes et leur facilité d'oxydation.

b) Elimination du filtrat d'attaque-acide :

L'oxydation finale des matières organiques par le mélange sulfo-chromique sera d'autant meilleure que le résidu final sera peu volumineux, et exempt d'eau. Le filtrat d'attaque est siphonné à travers la pastille frittée F, le tube à combustion étant isolé du reste de l'appareillage par les robinets R₁ et R₂. Le lavage du résidu et l'élimination des ions Cl est fait par une solution de SO⁴Na² à 5 %, car nous avons observé que la décantation des minerais est dix fois plus rapide dans des solutions salines que dans l'eau distillée (présence des argiles). La déshydratation totale du résidu est faite soit sous vide partiel, soit dans un courant N², le tube C étant chauffé au bain-marie.

c) Oxydation des matières organiques :

Van Slyke et Folch, ont obtenu le rendement théorique en CO² dans l'oxydation du cholestérol, à l'aide de leur mélange appelé « combustion fluid », fait essentiellement à partir d'acides oxydants ; nous avons vérifié dans le cas où le carbone présent autrement qu'à l'état de CO³⁻, serait du graphite, si ce « combustion fluid » l'oxyderait. Les expériences ont été conduites avec du graphite reconnu pur spectrographiquement, de la même manière qu'avec un minerai ; les chiffres obtenus prouvent que 75 % du graphite seulement est oxydé. Dans le cas fort peu probable où le carbone restant serait exclusivement graphitique il faudrait donc majorer les résultats de 25 % en moyenne.

d) Dosage du CO² libéré :

Le CO² libéré par l'oxydation est absorbé par le barboteur A₃, contenant une quantité connue de soude N/5. Afin d'assurer un balayage systématique des gaz on envoie un courant d'azote décarbonaté. Le mélange sulfo-chromique pouvant donner avec des chlorures restants, et à la température de 150° du chlorure de chromyle, nous avons absorbé celui-ci par une solution diluée de SO⁴H² introduite dans l'absorbeur A₁. Malgré la présence de ce barboteur A₁, nous avons constaté l'existence dans la soude de A₃ d'ions chlore, aussi avons-nous été conduits à mettre sur le passage des gaz un tube pyrex contenant de la mousse d'argent chauffé à 200°. L'anhydride sulfureux provenant de l'oxydation du soufre du minerai est oxydé et absorbé par le « combustion fluid ».

CONDUITE DU DOSAGE

1) Prise d'essai :

Le minerai est posé sur une longue spatule en aluminium, et introduit au fond du tube à réaction C, préalablement desséché.

2) Elimination des carbonates :

a) Dans le cas du SO² : le gaz provenant d'un siphon est admis à travers la pastille de verre fritté F (porosité n° 3) et barbote dans la solution aqueuse de minerai. La saturation de la solution est obtenue à 0° quand le tube C est maintenu dans le mélange eau-glace. On élève progressivement la température, R₂ étant fermé et R₃ ouvert, de façon que les gaz SO² et CO² aillent barboter dans les absorbeurs A₄ et A₅, contenant respectivement de H²O + SO⁴H², et de l'eau de chaux. On recommence l'opération jusqu'à ce que A₅ ne se trouble plus. L'opération est longue et dure huit heures ;

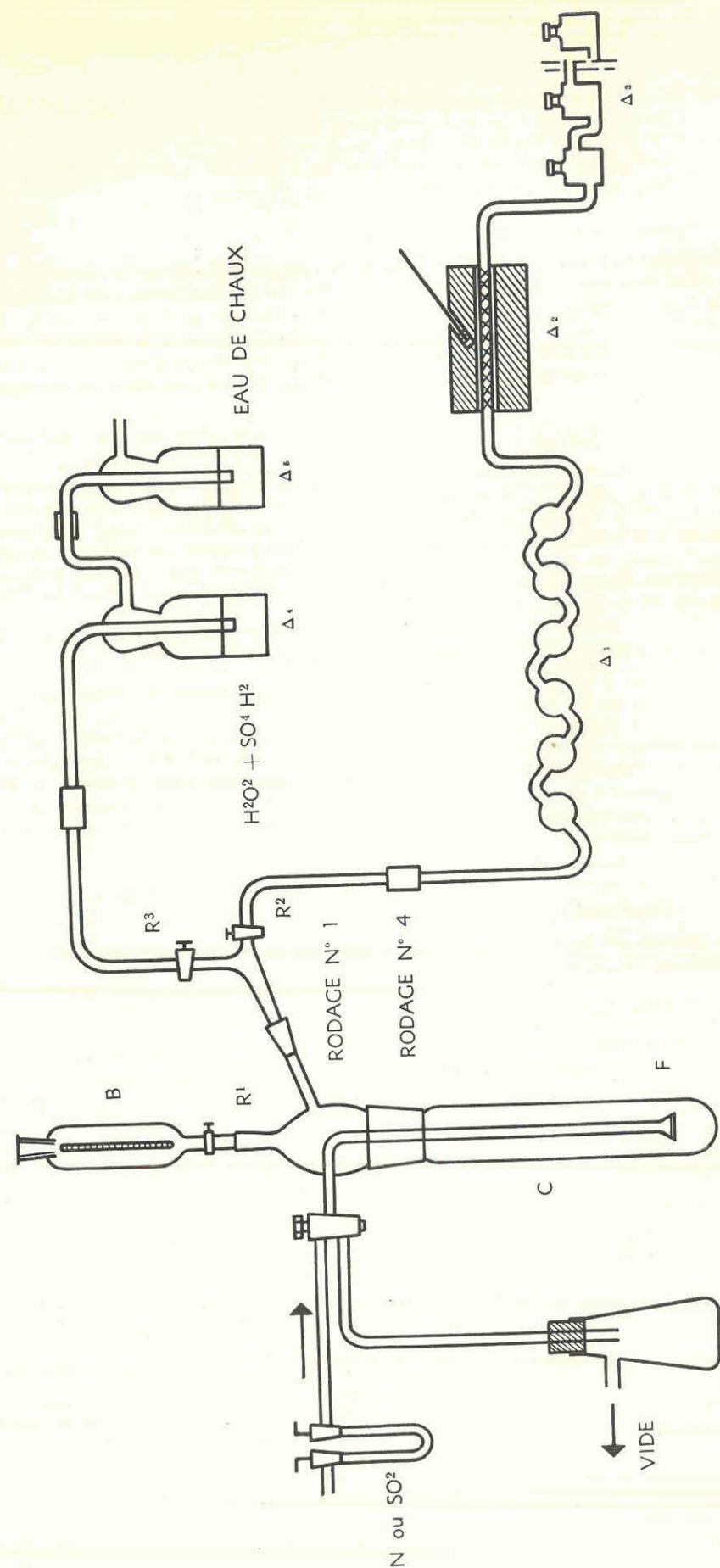
b) Dans le cas de ClH 1/1N : par l'intermédiaire de l'ampoule à brome B et du robinet R, on introduit 50 cm³ de ClH 1/1N, l'opération est conduite sous un courant d'azote pour activer le dégazage. L'attaque chlorhydrique dure environ une heure.

3) Elimination du filtrat d'attaque :

On laisse décanter, on ferme R₁, R₂ et R₃ de façon à isoler le tube à combustion C et on siphonne à travers la pastille F en faisant le vide en V.

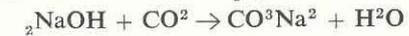
On peut effectuer plusieurs lavages en introduisant la solution de lavage par R₁.

Pour dessécher totalement le résidu, on peut soit mettre le tube C dans un bain-marie et maintenir le vide, soit faire passer un courant d'azote en sens inverse. Cette deuxième solution est meilleure parce que plus facile à mener.



4) Oxydation du C restant :

Par le même robinet R_1 on introduit 25 cm^3 du « combustion-fluid » ; R_3 étant fermé et R_1 ouvert, les gaz sont dirigés vers les absorbeurs de dosage A_1, A_2, A_3 . On élève progressivement la température du mélange jusqu'à 150° , tout en maintenant le courant d'azote et le four A_2 à 200° . L'opération est poursuivie pendant cinq minutes ; le gaz carbonique libéré est absorbé en A_3 par 20 cm^3 de soude N/5.



L'opération terminée on dose la soude restant, en précipitant le CO_3Na_2 formé par du Cl^2Ba , en présence de phtaléine du phénol.

Préparation du « Combustion fluid »

Dans un erlenmeyer de 1 litre, fermé à l'émeri on met : 25 gr de CrO_3 , 167 cm^3 de H^3PO_4 (p. sf. 1.7) et 333 cm^3 de SO^4H^2 fumant à 20% de SO^3 . On chauffe le tout à 150° pour éliminer les matières organiques. L'acide iodique qui sert de catalyseur de transformation $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ est introduit à froid sous forme de 50 mg de 10^3K par cm^3 de « combustion fluid », au moment même de l'emploi du mélange oxydant.

EXPERIENCES EFFECTUEES

1) Vérifications effectuées sur l'appareil :

- a) S'assurer que tout le CO_2 libéré est absorbé totalement et uniquement par l'absorbeur A_3 contenant NaOH titrée.

Prise d'essai :

$0,2542$ de CO_3Ca pur soit
 $30,5 \text{ mg}$ de C attaqué par ClH 1/1 à chaud.

Résultats :

$29,5 \text{ mg}$ de C retrouvé après 20 minutes de balayage de N^2
 $29,8 \text{ mg}$ de C retrouvé après 30 minutes de balayage de N^2
 $29,9 \text{ mg}$ de C retrouvé après 40 minutes de balayage de N^2

- b) S'assurer que le Cl provenant de l'oxydation des chlorures est totalement arrêté par l'Ag pulvérulent.

$0,250 \text{ mg}$ de Cl^3Fe sec oxydé par 25 cm^3 de « combustion fluid »
 Aucune trace de ClAg dans la soude réacidifiée par NO^3H

2) Oxydation du graphite par 25 cm^3 de « combustion fluid ».

Le graphite utilisé était chimiquement pur $99,98\%$ (vérification spectrale).

| Prise d'essai | C retrouvé | % | Moyenne |
|----------------------|------------|--------|---------|
| $10,25 \text{ mg.}$ | $7,5$ | 72% | |
| $11,75 \text{ mg.}$ | $9,10$ | 78% | 75% |
| 10 mg. (a) | $7,5$ | 75% | |

(a) La durée de l'oxydation à 150° était passée de 10 à 20 minutes. Le passage de l' N^2 a été maintenu 30 minutes au total.

3) Comparaison entre l'élimination des carbonates par SO^2 , ou ClH 1N.

- a) Par SO^2 .

Prise d'essai : 5 gr du minerai dit « Fonds de la Noue ».

Nous avons effectué quatre saturations successives de 50 cm^3 d' H^2O ayant la prise d'essai en suspension. Nous avons dosé le Ca passé dans le filtrat, et le CO_2 libéré. L'élimination du CO_2 a demandé 8 heures. Déshydratation du résidu, par courant N^2 , le tube C étant maintenu à 80° .

Oxydation par 20 cm^3 de « combustion fluid », chauffé à 150° pendant 5 minutes. Courant d' N^2 maintenu 30 minutes. Four à Ag divisé maintenu à 200° .

Résultats trouvés : $0,072\%$ de C.

- b) Par ClH 1/1.

Prise d'essai : 5 gr du minerai dit « Fonds de la Noue ». 50 cm³ de ClH 1/1 pour élimination de CO² des carbonates. Elle nécessite 1 heure.

Lavage du résidu par SO⁴Na² à 5 %, jusqu'à disparition des ions Cl.

Déshydratation du résidu, par courant N², le tube C étant maintenu à 80°.

Oxydation par 20 cm³ de « combustion fluid », chauffé à 150° pendant 5 minutes. Courant d'N² maintenu 30 minutes. Four à Ag divisé maintenu à 200°.

Résultats trouvés : 0,085 % de C.

Durée totale du dosage 6 à 8 heures.

DOSAGE DU CARBONE DANS LES AUTRES ECHANTILLONS

Les prises d'essais ont été de 5 gr ; le dosage a été conduit comme dans le cas du minerai du « Fonds de la Noue ».

RESULTATS

| Origine | % de C | Moyenne |
|---------------------------------|---------|---------|
| Moulaine (siliceux) | 0,035 % | 0,034 % |
| | 0,035 % | |
| Moulaine (calcaire) | 0,045 % | 0,04 % |
| | 0,035 % | |
| Tucquegnieux | 0,038 % | 0,040 % |
| | 0,045 % | |
| Fonds de la Noue (Homécourt) .} | 0,085 % | 0,077 % |
| | 0,07 % | |

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE

- (1) Pichard : Bull. Soc. Chim. 1935 - 4 - 1591.
- (2) Donnstedt : Berichte 1905 - 38 - 3729. 3733.
- (3) José Garcia : Analis. Fis. Quim (Spain) 1942 - 38 - 149 - 152.
- (4) Van Slyke : I. Biol. Chem. 1940 - 136 - 510.
- (5) Christiansen : Soil Science 1940 - 49. 51.
- (6) Boivin : C.R. Ac. S.T.187 - page 1076.
- (7) Plice et Lunin : J. AM. Soc. Agron. 33 - 851.
- (8) José Garcia : Analis Fisica Y chim (Spain) 1942 - 38 - 149.
- (9) Schollenberger : Soil Science 1927 - 24 - 65.
- (10) Walky : Soil Science 1934 - 37 - 29.
- (11) Khanna et Sen : Proc. Indian Acad. Sc. 1946 - 24 B - 75.
- (12) Nostitz : Bodink u. Pflanzenernähr 1936 - (1) - 95 - 101.
- (13) J. Bremmer : Analyst 1949 - 492.
- (14) Crowther : « Trans. 3d International Congress Soil Science Oxford 1935 - 114.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :
Théories du broyage.

Nancy, le 22 mars 1952.

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

*Pour le Doyen,
L'Assesseur Délégué :*

P. REMY.

Vu et permis d'imprimer.

Nancy, le 22 mars 1952.

*Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Président du Conseil d'Université :*

J. CAPELLE.