

Détermination de quelques éléments peu abondants dans les minerais de fer de Lorraine

par J. AUBRY, G. TURPIN et G. LAPLACE (*)

L'analyse spectrographique a mis en évidence dans les minerais de fer lorrains un certain nombre de métaux à l'état de traces tels que le chrome, le nickel, le cobalt, le cuivre, le plomb, le zinc...; par ailleurs l'observation minéralogique a permis de déceler la présence d'halogènes liés aux phosphates.

Nous nous sommes proposé de doser par des méthodes chimiques ces métaux, ainsi que les halogènes contenus dans ces minerais.

Dans la première partie de notre étude, nous exposons le dosage de ces traces de métaux, la seconde partie sera consacrée à l'étude des halogènes.

DOSAGE DES MÉTAUX

La gamme variée des réactifs organiques plus ou moins spécifiques nous a permis, par l'intermédiaire de la colorimétrie, d'adapter au cas des minerais une méthode de dosage pour chaque métal. Nous avons évité les séparations par précipitation, et donné la préférence à l'extraction par un solvant organique à un pH aussi spécifique que possible du complexe métal-réactif; mais le fer ayant en moyenne une concentration trois mille fois supérieure à celle du métal cherché, il nous a fallu déterminer les limites de son interférence.

Exception faite du chrome, la mise en solution du minerai a été effectuée par une attaque fluorhydrique, perchlorique. Pour chaque coloration métal-réactif nous avons vérifié le spectre d'absorption, et tracé au photo-

colorimètre Beckmann les courbes densités optiques-concentration. Nous allons exposer pour chaque dosage le principe de la méthode préconisée.

Dosage du chrome.

Les ions chromates donnent en milieu acide (0,2N) une coloration violette avec la diphenyl-carbazide (1). Le fer est éliminé par une fusion alcaline oxydante (Na^2O^2) du minerai, les ions chromates n'étant pas retenus. Les oxydants qui accompagnent le chrome en milieu alcalin interfèrent (2), le manganate formé pendant la fusion est réduit par l'alcool à l'ébullition; le vanadium qui existe en quantité relativement importante dans les minerais lorrains est extrait par l'intermédiaire de la 8 hydroxyquinoline et le chloroforme à pH 4.

Le chrome ayant pu être réduit partiellement au cours du dosage, on le réoxyde par le persulfate en présence d'ions Ag^+ avant d'introduire la diphenylcarbazide; les traces de permanganate susceptibles de se former sont détruites par l'azohydrate de sodium. Il faut prendre soin de détruire la totalité du persulfate, la coloration violette étant très sensible aux oxydants. Nous avons trouvé des teneurs en chrome variant suivant les origines des minerais de :

65 à 150 g/tonne de minerai

Dosage du nickel.

La solubilité du composé nickel-diméthylglyoxime dans le chloroforme constitue un excellent procédé d'extraction des traces de nickel, après la mise en solution acide du minerai. Le Fe^{3+} , Al^{3+} et le Co étant complexés par le citrate d'ammonium, on ajuste le pH aux environs de 8

(*) Communication présentée aux Journées Métallurgiques d'Automne de la Société Française de Métallurgie, le 26 octobre 1951.

et on extrait Ni + Cu par la diméthylglyoxime et le chloroforme. Un lavage de la phase organique par une solution ammoniacale la sépare du cuivre. Il ne reste plus qu'à transférer le nickel en phase aqueuse par agitation du chloroforme avec ClH 1/1.

Le métal ainsi isolé est dosé par l'intermédiaire de son composé peroxydé par le Br et la diméthylglyoxime (3). Nous avons trouvé des teneurs en nickel variant de :

75 à 120 g/tonne de minerai.

Dosage du cobalt.

Les traces de cobalt contenues dans le minerai sont extraites par l'intermédiaire du complexe Co^{2+} SCNAm solubles dans le mélange alcool amylique-éther (4), mais cette extraction n'est sélective que si la teneur en fer est faible, aussi extrayons-nous préalablement la majorité du perchlorure de fer par l'éther, la solubilité du cobalt dans ce solvant étant nulle. Le sulfocyanure de cobalt repasse facilement en phase aqueuse par agitation de la phase organique avec une solution ammoniacale, puis on évapore à sec en présence d'acide nitrique 1/1, afin de détruire l'ion sulfocyanure par oxydation. Cette opération est quelquefois brutale, il faut éviter l'emploi d'acide concentré, car il y a dans ce cas formation d'une coloration jaune gênante. Il suffit de reprendre le résidu par de l'eau et de doser le cobalt par le sel nitrose R par la méthode préconisée par Young (5).

Nous avons trouvé des teneurs en cobalt variant de :

40 à 60 g/tonne de minerai.

Dosage du cuivre.

Le principe du dosage consiste en une extraction préalable du perchlorure de fer par l'acétate d'amyle, après mise en solution chlorhydrique du minerai, ce solvant, en effet, ne dissout pas le chlorure cuivrique. L'interférence du fer est ainsi supprimée et l'on peut extraire le cuivre en milieu citrate d'ammoniaque à $\text{pH} = 9$, par l'intermédiaire du composé diéthylthiocarbamate + Cu^{2+} soluble dans le tétrachlorure de carbone. En mesurant la densité optique de cette phase organique on peut trouver la concentration en cuivre (6). Mais le nickel et le cobalt interfèrent légèrement. Les précédents dosages nous ayant donné les teneurs de ces éléments dans les minerais étudiés, nous avons préféré construire une courbe d'erreur, car il serait impossible à de telles concentrations de précipiter le nickel par la diméthylglyoxime. Dans le cas qui nous occupe, l'interférence du nickel est appréciable, celle du cobalt est négligeable. Les échantillons de minerais types analysés contenaient par tonne de :

55 à 95 g de Cu

Dosage du zinc et du plomb.

La teneur d'un minerai en ces deux éléments peut être déterminée simultanément si l'on choisit la dithizone comme réactif collecteur.

En effet, en milieu citrate d'ammoniaque à un pH voisin de 9, les dithizonates de Pb, Zn et Cu sont très solubles dans le tétrachlorure de carbone (7). Nous avons vérifié que le fer n'interférerait pas dans cette extraction si la prise d'essai ne dépasse pas 0,250 g.

Si on agite la phase organique avec une solution acide très diluée (0,02 N) seuls le Pb et le Zn repassent en phase aqueuse, on peut alors doser ces deux éléments soit colorimétriquement, soit polarographiquement.

— dosage colorimétrique : la dithizone peut servir de réactif de dosage, en effet : le cyanure complexe le Zn dans le dosage du plomb, tandis que l'hyposulfite complexe le Pb dans le dosage du zinc. Dans le cas du plomb la teneur trouvée est faible, on peut aisément extraire en milieu cyanure la dithizonate de Pb par 20 cm^3 de dithizone à 0,001 % et mesurer l'intensité de la coloration; pour le zinc, il faut faire plusieurs extractions à pH 5 et enlever l'excès de dithizone par une solution très diluée de SNa^2 ;

— dosage polarographique : nous avons vérifié les résultats de la colorimétrie au polarographe Meci. Il nous a été impossible de tracer sur un même polarogramme les vagues du zinc et du plomb. Le meilleur résultat pour le zinc a été trouvé en milieu sulfocyanure, tandis que pour le plomb l'acétate d'ammoniaque a mieux convenu.

Nous avons trouvé pour les minerais type des valeurs s'échelonnant de :

50 g à 120 g/tonne pour le plomb;

240 g à 380 g/tonne pour le zinc.

DOSAGE DES HALOGÈNES

La détermination des halogènes ne pouvant évidemment pas s'effectuer par méthode spectrographique, on est amené à faire intervenir des méthodes chimiques.

Dosage du fluor.

Après une étude bibliographique des différentes méthodes de dosage du fluor, commentées et critiquées en particulier par Rinck (8), nous avons opéré par une méthode gravimétrique (précipitation de fluorure de triphénylétain) (9) et par une méthode colorimétrique : seule cette méthode est satisfaisante dans le cas présent.

a) Le minerai est d'abord attaqué, à 135°, par un mélange de SO^4H^2 et de ClO^4H en présence de laine de verre broyée, qui constitue la source de silice nécessaire pour isoler le fluor sous forme d'acide fluosilicique.

L'acide formé est entraînable par un courant de vapeur

d'eau surchauffée et recueilli, après condensation et hydrolyse, sous forme d'acide fluorhydrique.

Ce dernier est neutralisé dans le distillat par CO_3HNa (fig. 1).

Cette distillation, préconisée par Willard et Winter (10), présente l'avantage d'isoler en une seule opération la quasi-totalité du fluor et d'éliminer en bloc les éléments divers contenus dans le minerai de fer et susceptible de perturber la détermination ultérieure. La durée de cette opération est d'environ une heure et avec le dispositif thermostatique utilisé, aucune surveillance n'est nécessaire.

b) Dans la seconde opération, on dose colorimétriquement la solution de fluorure isolée, par la méthode de De Boer au nitrate de zirconium-alizarine sulfonate de sodium.

Nous avons opéré à pH 1 avec un indicateur coloré, préparé d'avance et préconisé par William L. Lamarr (11). Il convient d'attendre douze heures pour que les teintes soient stabilisées. On compare alors la teinte de l'échantillon à doser avec celles de laques standards obtenues à partir de la solution-étalon en fluor : cette comparaison est faite au photomètre Cenco à lecture directe, à une cellule (type A, cuve de 1 cm).

Mais la distillation précédente introduit des causes d'erreur : appareillage en Pyrex, réactifs pouvant contenir du fluor, etc. Afin d'éviter un dosage à blanc incertain et pour éliminer ces erreurs, nous avons préparé les laques standards avec une solution-étalon en fluor, obtenue par la distillation d'une quantité connue de fluorure, dans les mêmes conditions opératoires que le minerai. A cet effet, on a opéré une distillation sur un poids déterminé de LiF pur sec (équivalent à 50 mg F), qui conduit à une solution à 0,1 mg F/cc, diluée à 0,01 mg F/cc (soit 10 γ /cc) pour constituer la solution-étalon en fluor.

Nous avons obtenu ainsi des résultats reproductibles avec les quatre échantillons types de minerai de fer de Lorraine dont les teneurs oscillent entre 470 et 940 g/tonne de minerai.

Dosage du chlore.

Le lavage d'une prise d'essai importante de minerai

de fer lorrain a montré que ce dernier contenait des chlorures extractibles à l'eau chaude, ou par électrodialyse; d'autre part, si l'on reprend à l'eau le résidu d'une fusion alcaline du minerai avec CO_3HNa , on constate que, pour la même prise d'essai, ces eaux comportent des chlorures en quantité supérieure à celle des chlorures solubles directement. Cet écart nous a alors conduits aux trois déterminations suivantes :

1. Détermination du chlore total par fusion alcaline.

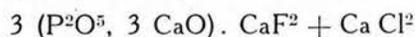
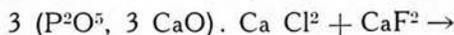
Le minerai est fondu avec un gros excès de CO_3KNa ; la masse fondue est reprise à l'eau chaude puis essorée. Après avoir acidifié la solution de lavage par l'acide nitrique concentré, on effectue le dosage du chlore par argentométrie, selon la méthode de Volhard, avec NO_3Ag $\frac{\text{N}}{25}$ et SCN Am de même titre. L'essai à blanc est constitué par la même masse de fondant et le même volume de NO_3H utilisés. La teneur varie entre 430 et 740 g de chlore par tonne.

2. Détermination du chlore extractible à l'eau chaude.

La méthode de Volhard est ici appliquée directement aux eaux de lavage du minerai. La teneur varie entre 90 et 230 de chlore à la tonne.

3. Détermination du chlore associé à l'anhydride phosphorique.

Tenant compte de la présence du fluor, dans ces minerais, lié aux phosphates tricalciques sous forme d'apatites, nous nous sommes inspirés d'un travail récent de R. Wallaey et G. Chaudron (12) sur la stabilité relative des fluoro-chloro, et hydroxyapatites : selon ces auteurs, la chloroapatite, en particulier, mise en présence de CaF_2 , donne lieu, à 800°, à la réaction d'échange suivante :



fluoroapatite

s'accompagnant par conséquent d'une libération de chlo-

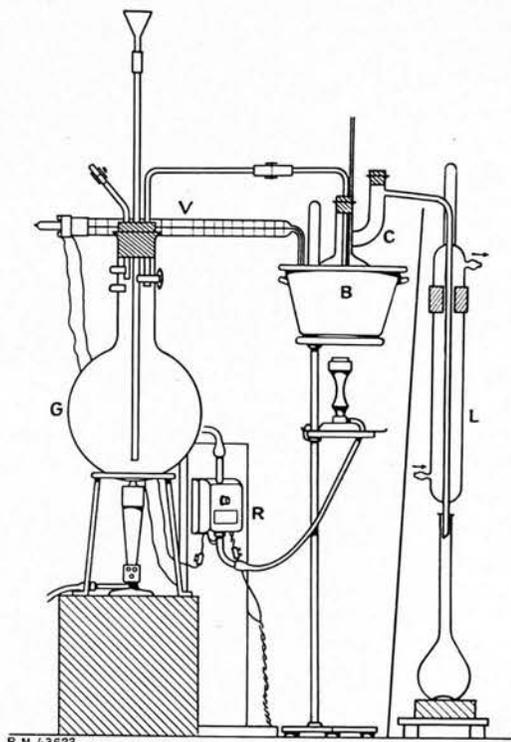


Fig. 1. — Appareil de distillation de SiF_6H_2 .
 G : Générateur de vapeur d'eau.
 B : Bain d'huile de vaseline.
 C : Ballon de Claisen de 250 cc où se fait l'attaque.
 L : Condensateur droit de Liebig soudé directement au Claisen.
 V : Thermomètre Vertex, à contact.
 R : Régulateur thermostatique à vanne pour chauffage à gaz.

rure de calcium, éliminable par simple lavage : il suffit alors de doser dans la solution ce chlorure extractible pour connaître la teneur en chlorapatite.

Cette réaction appliquée à un mélange intime de minéral de fer lavé et de CaF_2 sec, exempt de chlorures, a alors montré l'existence, dans les minerais de fer lorrains, de chlorures liés aux phosphates de chaux sous forme de chloroapatites, à côté de chlorures extractibles directement à l'eau. On termine par un dosage argentométrique du Ca Cl_2 libéré.

La teneur en chlore « échangeable » varie entre 70 et 550 g/t, ce qui comble le déficit dans le bilan du chlore.

Conclusion.

Dans le cas de trois minerais-types, la teneur totale en chlore est la somme du pourcentage en chlore extractible par lavage et du % en chlore lié aux phosphates de chaux du minéral de fer.

Le 4^o minéral est donc différent et a une teneur relativement élevée en chlore non extractible à l'eau et non permutable par l'ion fluor (tabl. I).

TABLEAU I

Minerais	Cl total en g/t	Cl soluble en g/t	Cl associé à P_2O_5 en g/t
Moulaine calc. $\text{L}_1\text{-L}_2$	740	180	550
Moulaine sil ^x L_5	340	230	110
Tucquegnieux calc. c. grise	480	150	330
Mt St Martin sil ^x L_5	420	90	70

Dosage de l'iode.

Nous avons adopté la méthode d'attaque par voie humide que préconisent E. Kahane et Rasch pour le dosage de l'iode présent dans les phosphates de chaux naturels (13).

Dans une première phase, nous avons attaqué le minéral par l'acide chlorhydrique concentré, dans un ballon muni d'un barboteur rodé en forme de W et garni d'eau de brome et l'iode, distillé sous sa forme oxydée, est recueilli dans le barboteur pour que l'attaque soit complète, on distille dans une seconde phase en présence d'acide sulfurique concentré qui entraîne les dernières traces d'acide chlorhydrique. La totalité de l'iode est ainsi oxydée en iodate par le brome; la solution de barbotage est neutra-

lisée, et on chasse l'excès de brome par ébullition prolongée.

Nous avons ensuite modifié la méthode en acidifiant la solution par le bifluorure d'ammonium F_2HAM , de préférence à l'acide acétique : il présente en effet le double avantage de complexer l'ion Fe^{3+} (entraîné au cours de la distillation chlorhydrique sous forme de Fe Cl_3), et de tamponner la solution pH 3,5 environ : ce pH convient en effet pour titrer, par $\text{S}^{2-}\text{O}_3\text{Na}^2 \frac{\text{N}}{100}$ l'iode libéré en ajoutant IK en excès à la prise d'essai. Un essai à blanc montre qu'il n'y a pas de terme correctif.

Les différentes impuretés entraînaient au cours de la distillation, telles que Cl, F, S, As, Si ne perturbent pas les résultats, à l'exception du fer ferrique.

Nous avons par ailleurs caractérisé l'iode en remplaçant, dans le barboteur, l'eau de brome par de l'eau distillée; le contenu du barboteur est ensuite traité par quelques cristaux de sulfate ferreux et quelques gouttes de tétrachlorure de carbone CCl_4 qui donne une teinte spécifique rose-violacée avec l'iode libéré.

Résultats : La teneur varie entre 1,06 et 1,75 g d'iode à la tonne.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CASENEUVE. — Action du Cr sur la diphenylcarbazine. *Bull. Soc. Chim.*, **25** (1901), 277-279.
- (2) E. B. SANDELL. — Détermination of chromium, vanadium and molybdenum in silicate rocks. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **8** (1936), 336-341.
- (3) J. C. J. OVENSTON et C. A. PARKER. — Notes on the spectrophotometric determination of cobalt and nickel in the microgram range. *Anal. Chim. Acta*, **4** (1950), 142-151.
- (4) N. S. BAYLISS. — Thiocyanate complex as a means of extracting cobalt. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18** (1946), 446-448.
- (5) R. S. YOUNG. — Colorimetric determination of cobalt in metallurgical products with nitroso R salt. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18** (1946), 474-476.
- (6) J. C. J. OVENSTON et C. A. PARKER. — Notes on the spectrophotometric determination of copper as diethylthiocarbamate. *Anal. Chim. Acta*, **4** (1950), 135-141.
- (7) H. J. WICKMANN. — Isolation and determination of traces of metals. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **11** (1939), 66-72.
- (8) E. RINCK. — Separation et dosage du fluor. *Bull. Soc. Chim.*, **15** (1948), 305-324.
- (9) N. ALLEN et N. H. FURMAN. — Determination of fluorine by precipitation as triphenyltin fluoride. *Journ. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932), 4.625.
- (10) H. H. WILLARD et WINTER. — Volumetric method for determination of fluorine. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **5** (1933), 7-10.
- (11) W. L. LAMAR. — Determination of fluoride in water : a modified zirconium-alizarinmethod. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17** (1945), 148-149.
- (12) R. WALLAEYS et G. CHAUDRON. — Etude de la substitution, dans l'hydroxyapatite, du radical hydroxyde par le chlore et le fluor, et dans la chloroapatite, du chlore par le fluor. *C. R., Acad. Sci., Paris*, **230** (1950), 1.867-1.869.
- (13) E. KAHANE et H. RASCH. — Dosage de l'iode présent dans les phosphates de chaux naturels. *Bull. Soc. Chim.*, **17** (1950), 147-149.