

# L'analyse de la chromite : revue des méthodes : étude d'une chromite de Turquie

Autor(en): **Reelfs, Daniel A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **9 (1956)**

Heft 2

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738962>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# L'ANALYSE DE LA CHROMITE

Revue des méthodes — Etude d'une chromite de Turquie

PAR

**Daniel A. REELFS**

---

## INTRODUCTION

Le travail proposé ici découle de recherches bibliographiques que nécessita l'analyse d'une chromite d'un type particulier provenant de Pergini (Turquie). Ce minerai nous fut obligeamment adressé par le professeur Pamir, directeur général de M.T.A. à Ankara <sup>1</sup>.

Cette étude est divisée comme suit :

- Première partie: Généralités et exposé succinct des méthodes principales d'analyse.
- Deuxième partie: Méthode employée dans l'analyse de la chromite de Pergini et résultats obtenus.
- Troisième partie: Généralités sur les chromites et méthodes de comparaisons — Applications à la chromite de Pergini.

## PREMIÈRE PARTIE

### GÉNÉRALITÉS

Il n'existe point de méthode d'analyse type de chromite. En revanche, on peut distinguer plusieurs tendances dues aux

<sup>1</sup> M. GYSIN, H. M. PAMIR et D. REELFS, « Sur une chromite pulvérulente de Turquie », *Arch. Sc.*, 9/2, page 191.

raisons suivantes: produits et réactifs disponibles, aménagements des laboratoires, nombre et fréquence des analyses, but à atteindre, etc.

D'une façon générale, chaque laboratoire ou, à l'échelle plus élevée, chaque pays tend à utiliser des méthodes particulières en accord avec certaines normes.

C'est ainsi qu'en France, l'Association française de Normalisation (AFNOR) a établi en 1950 une norme pour l'analyse des produits à base d'oxyde de chrome et minerais de chrome [1].

Aux Etats-Unis, en 1950, la firme Davey, McCreath and Son [52], fit analyser un échantillon à teneur en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  d'environ 50% par plusieurs laboratoires. Des résultats très concordants furent obtenus pour Fe et Cr, un peu moins pour Al, Si et Mg.

Selon Hartford [37], la précision variable obtenue dans cette analyse proviendrait de la plus ou moins grande uniformité des méthodes. L'échantillon analysé est considéré dès lors comme échantillon standard d'une chromite utilisée dans l'industrie. Il peut être obtenu auprès de la firme ci-dessus et servir d'échantillon témoin dans les analyses de laboratoire.

En 1953, Hartford [37] publia une étude synthétique des méthodes d'analyse des chromites employées aux Etats-Unis.

En Turquie, en 1953, Grubitsch et Topaloglu [32], publièrent une étude analytique détaillée des modes de dosage du Cr dans les chromites.

Enfin, en Grande-Bretagne, en 1950, Bryant et Hardwick [9] exposèrent les résultats des recherches faites au cours des huit dernières années sur le dosage du Cr dans les chromites, se référant à un échantillon standard (Chrome refractory Standard n° 103 du National Bureau of Standards aux U.S.A.) [6].

Au cours des pages qui suivent, nous présenterons sous une forme schématique une synthèse des méthodes d'analyse employées par les auteurs telles qu'on les trouve dans la littérature. Nous espérons par là rendre service en particulier aux laboratoires qui n'analysent qu'occasionnellement des chromites.

## MÉTHODES PRINCIPALES D'ANALYSE EXPOSÉ SUCCINCT

On peut grouper les éléments à étudier dans l'analyse complète d'une chromite en deux catégories:

A. Constituants principaux:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ .

B. Constituants secondaires:  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Leur analyse comporte trois opérations principales se répartissant comme suit:

1. Préparation de l'échantillon (purification, broyage, séchage);
2. Attaque de la poudre et mise en solution;
3. Dosage des éléments.

### CHAPITRE PREMIER

#### PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

##### *Purification.*

S'il y a lieu, séparer la chromite de sa gangue grossière par un moyen approprié (mécanique, liqueurs lourdes, etc.).

##### *Broyage.*

Homogénéiser la portion sur laquelle on prélèvera l'échantillon à analyser en la pulvérisant (tamis n° 150).

Porphyriser au mortier d'agate environ 10 g du mélange homogène (tamis 200, si possible 300).

Le travail avec une poudre de cette finesse permettra:

- a) Un temps de désagrégation plus court;
- b) Une attaque minime des creusets.

*Recommandation* [37]: Ne pas prolonger inutilement le broyage, surtout si celui-ci est mécanique (broyeur à boulets). Le faire dans une atmosphère aussi anhydre que possible. On évite ainsi:

- a) Une absorption d'humidité ne partant pas à 110° mais à 230°;
- b) Une oxydation de FeO en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- c) Une contamination par les divers instruments employés.

*Séchage.*

A 105-110° jusqu'à poids constant.

## CHAPITRE DEUXIÈME

### ATTAQUE DE LA POUDRE ET MISE EN SOLUTION.

Voici un résumé des principales méthodes mentionnées dans la littérature. (Voir aussi l'étude de Grubitsch et Topaloglu [32].)

On peut procéder à l'attaque d'une chromite de deux façons:

- A. Par voie humide;
- B. Par voie sèche.

*A. Par voie humide: Agents de désagrégation.*

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en autoclave** à 250-290°. — Pour le Fe (II) travailler en atmosphère exempte d'oxygène. Durée: 8 heures [55]. Méthode de référence employée par Caesar et Konopicky [11] pour le dosage du Fe (II), mais impraticable industriellement vu la durée de l'attaque.

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** [74, 90]. — Porportions employées par [74]: 8 p. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> c. + 3 p. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 85%.

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** [11, 39, 80]. — Utilisé en vue du dosage du Fe (II). Attaque totale en 20 minutes environ avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (*d* = 1,92) [11, 80]. Voir le détail de cette attaque sous: dosage du Fe (II).

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{aq. regia}$  [98]. — En vue du dosage du Cr, Fe et Si. On élimine l'excès de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Proportions employées (2:1:1).

*Remarque:* Les opérations ci-dessus demandent à être suivies d'un traitement oxydant pour obtenir le Cr (VI).

$\text{HClO}_4$  [3, 37, 51, 92, 95]. — L'attaque peut durer 6 heures [37]. D'après [95] l'attaque se fait en 60-90 minutes avec une poudre broyée au tamis 200. Selon plusieurs auteurs, l'oxydation du chrome ne dépasse pas 99,5% (voir plus loin sous « oxydation de sécurité »).

$\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  [14, 65, 75]. — D'après [75], ce mélange d'attaque est supérieur à  $\text{HClO}_4$  seul, et moins coûteux. Il permet une attaque plus rapide et une oxydation plus complète à une température inférieure à la température d'ébullition du mélange. (Le mélange de 50 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1/4) + 5 cm<sup>3</sup>  $\text{HClO}_4$  ( $d = 1,54$ ) permet une décomposition complète de la poudre, sauf pour les chromites contenant du quartz [14].)

$\text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ , et distillation du Cr comme  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  [18]. — Proportions employées: 5 p.  $\text{HClO}_4$  + 5 p.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . L'attaque de la chromite est terminée en 5-10 minutes. Lors de la distillation, la majeure partie du Cr passe en 5 minutes, le reste en une demi-heure, sous forme de  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  (p. e. 117°).

*Remarque:* La désagrégation par voie humide permet de suivre l'évolution de l'opération d'une façon continue. Ceci présente certains avantages.

#### B. Par voie sèche: Agents de désagrégation.

$\text{Na}_2\text{O}_2$  [3, 9, 12, 13, 14, 19, 22, 30, 40, 41, 56, 93, 94]. — Ce produit dont l'usage remonte à Hempel [40] est, avec le mélange  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_2$ , celui qui est de beaucoup le plus répandu. La désagrégation s'effectue en 5-10 minutes.

$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  [11, 32, 37, 57]. — Désagrégation en 15 minutes à température aussi basse que possible [32]. On ajoute parfois quelques grains de NaOH en bordure du mélange et du creuset, pour diminuer l'attaque de ce dernier [37].

**Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NaOH** [67, 70, 85]. — Ce mélange aussi cité sous le nom de « mélange de Théobald » attaque moins les creusets que Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul [85].

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>** [14, 20, 59, 87]. — Emploi d'un creuset de Pt à la température de 1100°. Dissoudre avec HCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et traiter par HCl + alcool méthylique, ce qui permettra de chasser le B par évaporation aux fumées blanches de la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [14].

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub>** [80].

**NaOH + NaClO<sub>3</sub> ou NaNO<sub>3</sub>** [8]. — Proportions employées: 8 p. NaOH + 4 p. NaNO<sub>3</sub>. Attaque en 30 minutes en creuset de Ni à 400-450°. Le mélange avec NaClO<sub>3</sub> attaquant fortement le Ni, employer un creuset d'Ag [8].

**K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** [2, 10, 31, 34, 42, 58]. — La fusion doit être complétée par une désagrégation du résidu au Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. En effet, selon [42], des composés de Cr insolubles dans l'eau sont formés par la fusion au pyrosulfate au-dessus de 250°. Il se forme, d'autre part, du SO<sub>3</sub> qui oxyde totalement le minerai [10].

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + KClO<sub>3</sub>** [15]. — Utilisé pour l'analyse de briques réfractaires au Cr et Mg [15].

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** [24]. — La désagrégation par ce produit utilisé par Duparc et Leuba [24] dure au moins 8 heures et n'est que rarement totale.

**Frittage** [1, 5, 62, 63, 70]. — Ce traitement permet de désagréger une substance en évitant la fusion du mélange. Il tend à remplacer toujours davantage les autres modes d'attaque, fusion au Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comprise. Une étude détaillée du frittage pour l'attaque de divers minerais, dont la chromite, fut faite par Rafter [62] et Seelye et Rafter [70].

Le frittage se fait sur la substance porphyrisée (tamis 200 au moins [5], tamis 240 [70]) à une température voisine de 500°. Il est effectué en creuset de Ni, porcelaine ou Pt [5, 63, 70], ou encore sur couvercle de Pt [1]. Brasquer de préférence auparavant le Pt avec du carbonate sodico-potassique [5].

Les principaux avantages du frittage sont: a) économie de réactif (5-8 fois moins de Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que dans la fusion classique);

b) attaque minime du creuset en raison de la basse température utilisée.

*Exemples :* 1°) En vue du dosage de Cr et Fe par potentiométrie. Chauffer durant 1 heure en four électrique à 510-520° un mélange de 0,5 g de poudre (tamis 200) et 1 g de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  [5]. — 2°) En vue du dosage de Si, Fe, Ca, Mg. Chauffer durant 10-15 minutes à 550-600°, un mélange de 1 g de poudre et 2 g de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  sur couvercle de Pt [1].

#### *Creusets utilisés.*

**Nickel.** — Matériel le plus utilisé en raison de son prix modique et de la pureté avec laquelle on peut l'obtenir aujourd'hui.

Pour le dosage du Mg et du Ca, il est préférable d'employer un creuset de Fe. On évite ainsi la séparation ultérieure du Ni (voir sous : dosage du Mg).

**Fer** [4, 14, 17, 56]. — Employé particulièrement pour la désagrégation en vue du dosage de Ca et Mg.

**Platine** [72]. — Fréquemment employé avec  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Le platine n'est presque pas attaqué si l'on prend la précaution de le brusquer avec du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et d'éviter que la température de fusion ne monte au-dessus du rouge sombre. Si quelques milligrammes de Pt sont introduits dans la fusion, ils peuvent être enlevés par de l'Al extrêmement pur (99,997%) avant la titration du Cr [37].

**Or** [21, 54]. — Bien qu'il ne soit pas attaqué par  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , son emploi ne s'est jamais répandu. Il en est de même du **Pt** doré intérieurement.

**Porcelaine** [37, 53, 72, 89]. — Un essai à blanc est nécessaire pour déterminer les traces de Fe. Fusion à température aussi basse que possible (attaque forte par  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ). Selon [5], la porcelaine peut très bien s'employer pour le frittage au  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

**Eprouvette** en verre épais [69].



*Conduite de la désagrégation.*

Nous donnons ci-après à titre d'exemple, le procédé général de la désagrégation au  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Avec d'autres réactifs, on modifiera les conditions en conséquence.

*Fusion.*

Chauffer progressivement jusqu'à fusion de la masse et durant 5-10 minutes maintenir la température aussi basse que possible. Dans ces conditions, si on n'a pas dépassé le rouge sombre, l'attaque du creuset est minima et pratiquement nulle pour du Pt brasqué au  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

On favorise une homogénéisation de la masse en fusion en imprimant de temps à autre un mouvement circulaire au creuset ou en agitant avec une spatule de Ni. De cette façon, la désagrégation au rouge sombre est en général terminée au bout de 5 minutes [30].

Dans certains cas, la désagrégation peut être incomplète, aussi certains auteurs [3, 56] font-ils une seconde fusion sur le résidu de l'épuisement aqueux. D'autres interrompent la fusion, laissent refroidir, rajoutent un peu de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  [13] ou du  $\text{Na}_2\text{O}_2$  avec un peu de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [12] et repassent à la fusion durant quelques minutes.

*Lessivage du culot.*

Le creuset, refroidi à la température de la main, est recouvert avec aussi peu d'eau que possible (200-300  $\text{cm}^3$ ).

Lorsque l'effervescence cesse, le culot se détache facilement du creuset. Rincer creuset et spatule.

Pour [32], qui travaille sur une prise de 0,1 g, 5  $\text{cm}^3$  d'eau suffisent.

*Destruction du  $\text{Na}_2\text{O}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .*

Il convient d'opérer cette destruction avec un soin particulier, sinon, lors de l'acidification, on obtient du Cr (III) par l'intermédiaire d'acides perchromiques. On porte donc à ébullition, pendant 15 minutes au minimum, le produit (liqueur et insoluble) du lessivage précédent. Le  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en excès est décomposé et l' $\text{H}_2\text{O}_2$  formée est chassée. Si l'on a employé

un creuset de porcelaine, une ébullition plus longue est nécessaire [37]. En effet, des expériences ont montré qu'en présence de Fe (ou autre catalyseur: Ni,  $\text{MnO}_2$ , etc.), 8 minutes d'ébullition suffisent pour éliminer virtuellement toutes pertes dues à  $\text{Na}_2\text{O}_2$  non décomposé.

La deuxième étape de l'analyse est terminée; nous sommes en présence d'une liqueur contenant les éléments Cr, Al, Si, P sous forme soluble et les autres éléments: Fe, Ti, Mg, Ca, Mn, sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes insolubles. Le dosage proprement dit des éléments peut être commencé et sera traité au chapitre suivant.

## CHAPITRE TROISIÈME

### DOSAGE DES ÉLÉMENTS.

Les méthodes mentionnées dans la littérature seront décrites de façon schématique.

Si certains auteurs font une analyse complète à partir d'une seule prise [80], il est plus courant d'analyser certains éléments ou groupes d'éléments sur des prises séparées. En voici quelques exemples:

AFNOR [1]	M.T.A. [17]	Hartford [37]	Bozon [5]
Cr	Cr ou Cr, Fe, Ti	Cr	Cr, Fe
Si, Fe, Ca, Mg	Ca, Mg	Fe	
Mn, Ti, Al	Al, Mn	Mg, Al	
	Si	Si	
	P		

(à chaque ligne correspond une prise).

Dans les pages qui suivent, nous examinerons tour à tour chaque élément, insistant plus particulièrement sur le chrome. En effet, les étapes conduisant au dosage du chrome peuvent presque toujours être également celles du dosage des autres éléments. On lira donc attentivement cette première partie.

### Dosage du chrome.

Cet élément principal du minerai est celui qui a fait l'objet du plus grand nombre de recherches dans l'analyse des chromites.

En 1950, en Grande-Bretagne, à la suite d'une enquête sur les méthodes employées pour le dosage du Cr dans les chromites auprès d'une soixantaine d'organismes intéressés, Furness [30] et Bryant et Hardwick [9] firent une étude systématique de l'étape finale du dosage du chrome. Ils comparent deux modes d'oxydation de « sécurité » (permanganate et persulfate + nitrate d'argent) et étudient l'emploi de divers indicateurs rédox.

Hartford, aux U.S.A. [37], en 1953, montre que presque tous les laboratoires ont leurs propres procédés d'analyse et aboutissent pratiquement aux mêmes résultats.

En 1953, en Turquie, Grubitsch et Topaloglu [32] passent en revue les différents modes de désagrégation de la chromite et du dosage du Cr, montrant les erreurs possibles et proposant finalement une marche à suivre plus satisfaisante (le détail de cette méthode est donné plus loin).

Voici les points essentiels dont il faut tenir compte lors de l'analyse du chrome et que l'on modifiera pour les autres éléments selon les circonstances.

#### *Désagrégation — Lessivage du culot.*

Pour le détail de ces opérations, voir le chapitre précédent.

Remarquons cependant que dans la méthode par voie humide, les agents  $\text{HClO}_4$  ou  $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  ou encore  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  sont pratiquement les seuls utilisés.

Dans la méthode par voie sèche, les désagrégants et les prises fréquemment utilisés sont indiqués par quelques exemples :

	Prise	Désagrégant
0,1 g	Grubitsch	15 p $\text{Na}_2\text{O}_2$ + 15 p $\text{Na}_2\text{CO}_3$
0,2-0,3 g	M.T.A.	4 p $\text{Na}_2\text{O}_2$ + 4 p $\text{Na}_2\text{CO}_3$ + NaOH
0,5 g	AFNOR	16 p $\text{Na}_2\text{O}_2$ + 4 p $\text{Na}_2\text{CO}_3$
0,5 g	Bryant et Hardwick	10 p $\text{Na}_2\text{O}_2$
1 g	Cunningham et McNeil	8 p $\text{Na}_2\text{O}_2$

On remarque que les proportions de désagrégant employées varient entre 8 à 30 parties pour une de minerai, selon les auteurs.

*Creusets utilisés.*

Dans les laboratoires commerciaux, on désagrège le plus souvent dans des creusets de nickel, de fer ou de porcelaine. Aux U.S.A., le nickel n'est guère employé dans les laboratoires commerciaux [37] alors qu'en Europe c'est le matériel de choix.

*Destruction de  $Na_2O_2$  (voir chapitre précédent).*

*Mise en solution ou filtration.*

Deux possibilités se présentent maintenant à l'analyste qui a procédé par voie sèche.

- 1<sup>o</sup> Mettre tous les éléments en solution et doser le Cr en leur présence. C'est la méthode la plus couramment employée en vue du dosage du chrome, car ce dernier n'a presque jamais besoin d'être séparé des autres éléments pour être dosé. On acidule par  $H_2SO_4$  (1/1) en notant la quantité ajoutée.
- 2<sup>o</sup> Filtrer la solution alcaline, séparant ainsi les éléments solubles en solution fortement alcaline (Cr, Al, Si, P) du reste.

La filtration se fait à froid, sur filtre en papier ou creuset en verre fritté. Des essais ont montré que dans ces conditions le Cr (VI) ne subit pas de réduction due au papier [32]. Ce procédé est utilisé entre autres par [17, 41, 80].

Selon [36] les résultats pour le Cr sont faibles, une quantité si minime soit-elle étant retenue par le résidu (l'hydroxyde de Ni étant particulièrement absorbant). Cette objection, valable dans certains cas, peut sans doute être éliminée par une fusion à température aussi basse que possible, par frittage ou encore par l'emploi d'un creuset de platine. Toutes ces opérations doivent être suivies d'un lavage consciencieux du précipité.

*Oxydation supplémentaire de « sécurité ».*

La plupart des laboratoires effectuent à ce stade une réoxydation du chrome. Ce dernier a pu être réduit soit par le matériel du creuset, soit par du peroxyde non décomposé, soit encore par du Mn. Dans la désagrégation par voie humide, on a vu que l'oxydation peut ne pas avoir été complète. En outre, l'oxydation du Cr en présence de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , par exemple, n'est jamais totale [13].

On oxyde, selon le cas, en milieu alcalin ou en milieu acide.

*A. En milieu alcalin.*

**$\text{KMnO}_4$**  [4]. — Traiter à l'ébullition (quelques gouttes suffisent). L'excès de réactif est détruit à l'ébullition par quelques gouttes d'alcool.

**$\text{H}_2\text{O}_2$**  [27, 33, 45, 63]. — Destruction de l'excès par ébullition, activée par addition de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  [27].

**$\text{Na}_2\text{O}_2$**  [18, 63]. — Destruction de l'excès par ébullition, activée par addition de KI [18].

*B. En milieu acide (méthode la plus employée).*

*Agents :*

**$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  et  $\text{AgNO}_3$**  en présence d' $\text{HNO}_3$  [4, 9, 14, 23, 30, 32, 41, 44, 45, 60, 74, 98]. — Cette oxydation est considérée comme favorable pour les dosages en série et les dosages d'arbitrage [9]. Le persulfate transforme aussi tout le Mn en Mn (VII), ce qui facilite la réduction ultérieure de ce dernier.

L'oxydation se fait à l'ébullition et l'excès de réactif est détruit en faisant bouillir encore 15 minutes.

Selon [30, 44], ce traitement vaut celui au permanganate en faible excès, mais est un peu long [74].

Voici quelques exemples de quantités de réactifs employées :

- 1° A 250 cm<sup>3</sup> de solution, contenant 2-3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en poids, ajouter 5 cm<sup>3</sup>  $\text{AgNO}_3$  à 0,25% et 3 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [32];
- 2° A 500 cm<sup>3</sup> de solution contenant 30 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  c. et 5 cm<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$  c., ajouter 25 cm<sup>3</sup> d'une solution de  $\text{AgNO}_3$  à 1% et 5 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [9].

D'une façon générale, la concentration d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  ne doit pas dépasser 10% en poids, soit une normalité de 2,3-2,4 [23].

**$\text{KMnO}_4$**  [9, 14, 30, 36, 44, 51, 74, 91]. — L'oxydation par ce réactif est un peu plus courte que celle avec le persulfate, moins chère, tout en présentant les mêmes qualités d'oxydation. Elle est également mieux appropriée aux dosages en série [9]. En revanche, le  $\text{MnO}_2$  présent n'est pas touché et ne réagira que lentement avec  $\text{HCl}$  employé pour la réduction ultérieure de tout le Mn en Mn (II).

Un *faible excès* est suffisant [30, 44], soit 1-2  $\text{cm}^3$  de  $\text{KMnO}_4$  0,1 N à 500  $\text{cm}^3$  de solution.

L'oxydation par  $\text{KMnO}_4$  en *grand excès* [91] n'est pas recommandée [36] car elle demande des opérations supplémentaires de lavage, etc.).

**$\text{HClO}_4$**  à 60% (= 70% en poids) [13, 68, 76, 92, 95]. — Oxydation relativement longue et de rendement rarement supérieur à 99,5%. Chasser s'il y a lieu tout d'abord  $\text{HCl}$  (sinon l'on risque des pertes de Cr sous forme de  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  volatil), puis traiter par  $\text{HClO}_4$  à l'ébullition jusqu'aux vapeurs blanches. Mn (II) n'est pas oxydé, V est oxydé en V (V).

**$\text{NaBiO}_3$  ou  $\text{Na}_3\text{BiO}_4$**  [13]. — Traiter à l'ébullition en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5 N avec quelques grammes de bismuthate. Après refroidissement, filtrer sur verre fritté. La faible solubilité du réactif facilite l'opération. Mn (II) est oxydé en Mn (VII).

#### *Réduction de l'oxyde de manganèse.*

Durant la fusion et lors du traitement de sécurité au persulfate ou au bismuthate, le manganèse est oxydé en partie ou totalement à ses valences supérieures. Il y a donc lieu de le réduire à sa forme (II) avant de titrer le Cr (VI).

#### *Agents de réduction :*

$\text{HCl}$  à l'ébullition [4, 9, 32, 45].

*Exemples :* 1° 5  $\text{cm}^3$   $\text{HCl}$  (1/3) à 200-300  $\text{cm}^3$  de solution [45];  
2° 20  $\text{cm}^3$   $\text{HCl}$  (1/3) à 500  $\text{cm}^3$  de solution,  
15 minutes d'ébullition [9].

Selon [4, 32] la concentration d'HCl pour être efficace doit être portée à 5 cm<sup>3</sup> HCl c. pour 2-300 cm<sup>3</sup> de solution.

**NaCl** [5]. — Exemple: 1 cm<sup>3</sup> de solution saturée pour 2-300 cm<sup>3</sup> de solution. Deux minutes d'ébullition [5].

**Alcool** (en milieu alcalin) [4, 17, 20]. — Quelques gouttes à l'ébullition.

**NaN<sub>3</sub>** (milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> environ N/10) [13]. Faire bouillir.

**Benzoate d'ammonium** [1]. — Exemple: 3 cm<sup>3</sup> à 2,5% à la solution sulfurique. Faire bouillir.

La destruction des réducteurs (NaN<sub>3</sub> et benzoate) ou leur élimination de la solution (Cl formé, HCl, alcool) se fait par ébullition.

#### *Dosage.*

Ces opérations préliminaires terminées, la solution alcaline ou acide contenant le Cr (VI) est prête pour le dosage. A l'heure actuelle, on ne le fait pratiquement plus que par volumétrie.

Les titrations les plus fréquemment employées sont les suivantes:

Par le **sel ferreux**, le contrôle se faisant par potentiométrie [26, 32, 37, 78, 86, 95, 98] ou par un indicateur rédox [30, 74]. — Méthode de référence employée par Grubitsch et Topaloglu pour tous leurs dosages expérimentaux (avec contrôle pot.).

Par le **sel ferreux en excès** et titration en retour par a) le bichromate ou b) le permanganate, c) le permanganate en présence de HCl.

- a) L'indicateur *b*) (voir liste ci-après) donne de bons résultats [9]. Ne pas oublier la correction due au V.
- b) Réf. [14, 30, 32, 37, 41, 51, 53]. Excellents résultats, mais l'opération est plus longue que par a). Voir [30, 53] pour l'emploi d'indicateurs rédox.
- c) La fin de la réaction est indiquée ici par la décoloration du méthyle orange en présence d'un excès d'HCl [1].

Par **iodométrie** [17, 18, 32]. — Méthode employée avec d'excellents résultats sur une solution de Cr après distillation

de celui-ci comme  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  [18]. Cependant, d'après [32], l'oxydation par l'air, l'évaporation de HI, etc. diminuent la précision de la méthode. On lui préfère pour ces raisons la réduction au Fe (II).

Par  $\text{TiCl}_3$  [5, 13]. — Bozon et Bozon [5] montrent que le Cr et le Fe peuvent être dosés potentiométriquement sans séparation en une seule opération par  $\text{TiCl}_3$  N/5. Le Cr est dosé en premier, le Fe est déterminé en ajoutant un excès de  $\text{TiCl}_3$  qui est titré ensuite par du bichromate qui oxyde successivement  $\text{TiCl}_3$  puis Fe (II). Méthode élégante et rapide.

Indicateurs rédox mentionnés pour le dosage du chrome :

- a) diphénylamine sulfonée [30, 53];
- b) sel de Ba de l'acide diphénylamine sulfonique [13, 30];
- c) acide N-phénylanthranilique [30];
- d) ferroïne (o-phénanthroline ferreuse) [18, 30, 47, 74, 92, 97];
- e) nitroferroïne [30];
- f) « disulfine blue » [30].

D'après Furnass [30], des résultats trop élevés (0,3% environ), sont obtenus en présence des indicateurs *b*, *c*, *d*; l'indicateur *d* fut cependant employé [74] avec succès sur l'échantillon standard 103.

*Remarque* : Selon le mode de dosage, en présence de V, il est nécessaire de procéder à une correction (voir : dosage du V).

#### EXEMPLE D'UNE ANALYSE DE Cr.

Nous donnons ci-après l'analyse mise au point par Grubitsch et Topaloglu [32].

Mélanger en creuset de nickel 0,1 g de chromite avec 1,5 g de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  et 1,5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Après fusion à température aussi basse que possible durant 15 minutes, plonger le creuset dans l'eau sans que celle-ci y pénètre. Introduire le creuset dans un bécher de 600  $\text{cm}^3$  et recouvrir ce dernier d'un verre de montre. Faire pénétrer dans le creuset au moyen d'une pipette, 5  $\text{cm}^3$  d'eau et attendre 2-3 minutes. Lorsque le culot est détaché du creuset, l'introduire dans un bécher au moyen de 10  $\text{cm}^3$  d'eau. Rincer le creuset avec 5  $\text{cm}^3$  d'eau. (Le bécher contient maintenant 20  $\text{cm}^3$  de solution et, en suspension, le culot lessivé.)



Ajouter 5 cm<sup>3</sup> d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> c. et faire bouillir jusqu'à dissolution du culot. S'il reste un résidu, recommencer toute l'opération sur une nouvelle prise. Diluer à 250 cm<sup>3</sup>. (La solution contient ainsi une concentration d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> d'environ 2-3 % en poids.)

Ajouter 5 cm<sup>3</sup> d'une solution de AgNO<sub>3</sub> ou de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 2,5 g/l, ainsi que 3 g de persulfate d'NH<sub>4</sub>.

On chauffe lentement jusqu'à ébullition, que l'on maintient 10 min., et on ajoute 5 cm<sup>3</sup> d'HCl c. Continuer l'ébullition jusqu'à disparition de l'odeur du chlore.

Quel que soit le mode de titration envisagé (titration potentiométrique ou titration avec indicateur), la meilleure concentration d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est de 5% en poids. On ajoute donc à ce stade encore 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 + 1) et 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O.

On titre alors avec une solution 0,1 N de FeSO<sub>4</sub> et contrôle la fin de la réaction par potentiométrie ou par un indicateur rédox tel que la diphenylamine. Dans ce dernier cas, ajouter à la solution 10 cm<sup>3</sup> d'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sirupeux et 3 gouttes de solution de diphenylamine à 1% dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> c. Titrer avec FeSO<sub>4</sub> 0,1 N jusqu'à changement de couleur du violet au vert. Vers la fin de la titration, attendre une demi-minute entre chaque addition de réactif, (une goutte chaque fois). Cette titration doit se faire à la lumière du jour.

Les auteurs pensent que la ferroïne pourrait peut-être avantageusement remplacer la diphenylamine (dans ce cas, il n'y aurait plus besoin d'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

*Concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*: Les expériences des auteurs montrèrent que la concentration d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de la solution ferreuse peut varier de 2-60 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l., sans que la stabilité de la solution ne se modifie sensiblement.

### **Dosage du vanadium** (en présence de chrome)

Le chrome et le vanadium étant tous les deux réduits par le Fe (II), on procède comme suit [13]:

- 1° *Réduction* de Cr et V par le sulfate ferreux en solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 N en présence d'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et de 4-5 gouttes d'indicateur (diphenylamine sulfonate de Ba à 5% dans l'eau);
- 2° *Oxydation sélective du V* par KMnO<sub>4</sub> jusqu'à disparition de la coloration due à l'indicateur. Ajouter KMnO<sub>4</sub> jusqu'au rose persistant 2-3 minutes;
- 3° *Destruction* de l'excès de KMnO<sub>4</sub> par NaN<sub>3</sub>;
- 4° *Titration* du V par le Fe (II) jusqu'à décoloration, immédiatement après avoir ajouté H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et l'indicateur.

*Autre méthode.*

Ajouter un excès de Fe (II) à la solution contenant Cr (VI) et V (V). Titrer en retour l'excès de Fe (II) par du bichromate en présence de diphénylamine sulfonée et d'acide phosphorique. On obtient Cr (VI) et V (V).

Détruire l'indicateur par ébullition et titrer le V à un pH de 1,5 par  $\text{KMnO}_4$  en présence d'orthophénanthroline ferreuse [13, 97]. On peut également oxyder le V par  $\text{HNO}_3$  (le Cr reste trivalent). La concentration ne doit pas dépasser  $45 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$  pour  $100 \text{ cm}^3$  de solution. On oxyde à l'ébullition durant une heure en bécber ouvert [44].

**Dosage du Fe total**

*Creusets* pour la désagrégation: comme pour le Cr.

*Dosages.*

*Par volumétrie.*

**Réduction au  $\text{SnCl}_2$**  [13, 17, 98]. — Fusion en creuset de nickel au  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Lessivage du culot et ébullition (voir chrome). Addition de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  pour former un complexe avec le Ni. Filtrer. Dissoudre le précipité par HCl. Continuer selon le procédé classique de réduction par  $\text{SnCl}_2$  [13].

La titration de  $\text{SnCl}_2$  peut se faire de différentes façons:

- a) Par  $\text{KMnO}_4$  seul [13, 17, 79];
- b) Par  $\text{KMnO}_4$  avec indicateur rédox [37];
- c) Par  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en employant pour la fin de la titration: la potentiométrie [37, 98] ou un indicateur du groupe de la diphénylamine [13, 37], le sel de Ba de la diphénylamine sulfonée étant particulièrement recommandé [81].

**Réduction par  $\text{TiCl}_3$**  en présence de thiocyanate d'ammonium [1]. — Désagréger par frittage. Insolubiliser la silice par  $\text{HClO}_4$ . Faire une double précipitation à l' $\text{NH}_4\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  des hydroxydes de Fe, de Mn et d'Al. Dissoudre le précipité par HCl et réduire le Fe par  $\text{TiCl}_3$  en présence de thiocyanate d' $\text{NH}_4$  jusqu'à disparition de la couleur rouge.

### Réduction par $H_2S$

*Par gravimétrie* [80].

On précipite le Fe comme hydroxyde et continue selon la méthode classique avec obtention finale d'un précipité calciné sous forme de  $Fe_2O_3$ .

*Dosage par électrolyse* [15].

Sur cathode de Hg (application aux briques réfractaires).

### Dosage du Fe (II).

Les méthodes de désagrégation sont très restreintes vu l'oxydabilité rapide du Fe (II) [25, 64].

*Première méthode.*

Désagrégation de la substance par  $H_3PO_4$  ( $d = 1,92$ ), dans un creuset de platine, d'or ou de verre Jaena Fiolax en atmosphère exempte d'oxygène ( $CO_2$ ). Titration du Fe (II) par  $KMnO_4$  (description détaillée dans la deuxième partie).

*Deuxième méthode.*

Par combustion: la prise est chauffée dans un courant de  $N_2$ ; il y a départ d' $H_2O$  et de  $CO_2$ ; répéter l'opération en courant d' $O_2$ , l'augmentation de poids indique la quantité de Fe (II) [66, 71].

### E. Dosage de l'aluminium

**Comme 8-oxyquinoléate** [15, 37]. — Désagrégation à l'acide perchlorique. Electrolyse en milieu sulfurique pour séparer le Fe de la solution. Précipiter Al à  $60^\circ$  par le réactif après addition d'acétate de  $NH_4$ . Filtrer, laver, sécher à  $130-140^\circ$  et peser comme 8-oxyquinoléate d'Al (méthode mise au point par [37]).

**Comme  $Al_3O_3$  par gravimétrie** [80]. — Précipitation des hydroxydes d'Al, Fe, Ti, Si. Calcination comme oxydes. Détermination du Fe, Ti et Si. Obtention de  $Al_2O_3$  par différence [80]. (Voir le tableau I.)

**Comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par pesée directe** (méthode au cupferron) [14]. — Séparer le Fe et le Ti du Cr et Al par le cupferron en milieu sulfurique. Oxyder le Cr. Précipiter l'Al comme hydroxyde. Calciner et peser comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14].

Cette méthode est peu pratique et guère utilisée par les laboratoires industriels [37].

**Comme benzoate d'Al** [48, 73, 94]. — La précipitation peut se faire en présence de Cr, Co, Ni et Zn. Elle se fait au pH d'environ 4 par le benzoate d' $\text{NH}_4$  en présence de bleu de bromophénol. On obtient par calcination  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La filtration est environ deux fois plus rapide qu'avec la méthode de précipitation de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  par  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

## F. Dosage du manganèse

La teneur en Mn des chromites étant en général inférieure à 1%, on emploie le dosage colorimétrique ou volumétrique.

Prise de départ 1 g. Désagrégation alcaline. Procéder comme pour le Cr, filtration comprise. Le Mn se trouve dans le précipité.

### *Volumétrie.*

**Selon Volhard** [17]. — Cette méthode est encore fréquemment employée. On dissout le précipité ci-dessus par HCl dilué chaud et procède de la façon habituelle.

**Méthode au bismuthate** [13, 14]. — Employée sur la solution nitrique ne contenant plus que le Ca, Mg et Mn, ceux-ci ayant été préalablement précipités comme phosphates.

**Méthode au périodate** [96].

**Méthode au persulfate-arsénite** [1, 13]. — Le précipité d'hydroxyde est dissous par  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Après addition d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{AgNO}_3$ , oxydation du Mn par le persulfate d' $\text{NH}_4$  et titration à l'arsénite de Na.

### *Colorimétrie.*

**Méthode au périodate** [13]. — Dissoudre le précipité d'hydroxydes par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué chaud et continuer comme de coutume.

**Méthode au persulfate d'ammonium et nitrate d'argent.** — Procéder sur le filtrat nitrique après séparation du Fe et Ti comme hydroxydes (voir oxydation en milieu acide).

### G. Dosage du Mg et du Ca.

On dose en général ces corps selon la manière classique employée pour les silicates [14]:

*Exemple:* Désagréger en creuset de fer avec  $\text{Na}_2\text{O}_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Procéder comme pour le Cr, filtration comprise. Dissoudre le précipité par HCl dilué chaud et précipiter le Fe et le Ti. Filtrer, concentrer et doser le Ca comme oxalate et le Mg comme phosphate [17].

Comme on se trouve en général en présence de quantités de Ca extrêmement faibles par rapport au Mg, on devra, si le rapport Ca/Mg est inférieur à 3%, procéder un peu différemment.

- a) Rapport entre 1-3%: Addition à la solution d'une quantité connue de Ca au moyen d'une solution titrée, afin d'augmenter la proportion Ca/Mg de la façon habituelle. (Détails sous [13, 14, 47].)
- b) Rapport inférieur à 1%: Procéder par la séparation des sulfates de Ca et Mg au moyen de l'alcool méthylique ou éthylique de la façon habituelle [13, 14].

*Note:* Des recherches ont montré qu'en présence de Ni, la précipitation du Mg comme phosphate doit se faire soit après élimination du Ni, soit en présence de 10% au moins de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , qui empêche la coprecipitation du Ni, par formation d'un complexe soluble [37].

**Dosage du Mg comme 8-oxyquinoléate** [37]. — Attaquer le minerai par  $\text{HClO}_4$  à l'ébullition. Diluer, filtrer, laver. Une partie aliquote est additionnée d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 + 1) et électrolysée avec une cathode de Hg. Le Fe est ainsi éliminé. Précipiter l'Al comme 8-oxyquinoléate.

Sur le filtrat, détruire l'excès de réactif par chauffage avec  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  jusqu'aux fumées blanches. Ajuster à pH 10 par NaOH et précipiter le Mg par addition d'une solution alcoo-

lique à 2% d'oxyquinoléine. Filtrer, laver, sécher à 160° (pour volatiliser tout l'excès de réactif. Peser comme 8-oxyquinoléate de Mg anhydre.

Si l'on veut doser le Mg seul, et non l'Al, on dissout la prise et électrolyse comme pour Al, mais élimine ce dernier de préférence par une précipitation classique à l' $\text{NH}_4\text{OH}$ . Chauffer le filtrat à 80° pour éviter la précipitation de l'oxyquinoléine, ajuster le pH à 10 par NaOH et continuer comme plus haut.

*Note:* Le Ti en faibles quantités (jusqu'à 0,93%  $\text{TiO}_2$ ) est séparé avec la silice. Le calcium n'est pas précipité s'il est présent en faibles quantités. Ces essais donnèrent d'excellents résultats avec un minerai destiné aux produits réfractaires et à la métallurgie. Les auteurs ne peuvent garantir s'il en sera de même avec tous les types de chromite.

### H. Dosage de la silice.

Quelles que soient les opérations préliminaires, le dosage final de la silice se fait par départ de celle-ci par mélange  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Exemple :*

a) Insolubilisation à HCl [17].

Désagréger par  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , procéder comme pour le chrome, filtration incluse, acidifier et insolubiliser par HCl.

b) Insolubilisation à  $\text{HClO}_4$  [1].

Fritter avec  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , insolubiliser la silice par  $\text{HClO}_4$ .

### I. Dosage du titane [13, 17].

Par colorimétrie sur la solution contenant le Fe.

### J. Dosage du phosphore.

Cet élément est rarement dosé. En effet, il ne se trouve qu'occasionnellement dans les chromites. On le dose sur le filtrat contenant le chrome, l'aluminium et la silice, après désagrégation au  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

## DEUXIÈME PARTIE

### MÉTHODE EMPLOYÉE DANS L'ANALYSE DE LA CHROMITE DE PERGINI ET RÉSULTATS OBTENUS

L'échantillon reçu était pulvérulent et, à part quelques morceaux très friables d'un centimètre de long au maximum, d'apparence homogène. Les morceaux furent réservés à l'analyse pétrographique, la poudre servit à l'analyse chimique.

Cet échantillon ne présentant pas les caractères extérieurs des chromites courantes, il s'agissait d'en déterminer les constituants et de leurs rapports, tirer quelques conclusions quant à la genèse du gisement.

L'analyse fut faite sur la base du schéma que Stevens [80] employa pour une étude approfondie des chromites des U.S.A. en 1947. Parmi 200 échantillons étudiés, 52 furent analysés complètement. Le schéma d'analyse que nous tirons de [80] est donné ci-après avec quelques remarques.

#### REMARQUES SUR LA MÉTHODE EMPLOYÉE.

Broyée au mortier d'agate (tamis 200), une partie de l'échantillon est porphyrisé et séché à  $110^{\circ}$  à poids constant. Afin d'introduire un minimum d'éléments étrangers à l'analyse, la chromite a été désagrégée en creuset de platine brasqué au  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 1 g de substance, mélangé à 8 g de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , est recouvert d'une mince couche du même réactif et fondu à température aussi basse que possible, en agitant constamment le creuset. La fusion dure environ 10 minutes; on refroidit, ajoute 2 g de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  dans le creuset, et la fusion est reprise durant 5 minutes. On termine par une légère augmentation de la température (rouge sombre). On refroidit et lessive le culot dans  $150 \text{ cm}^3$  d'eau. Après lavage du creuset et ébullition de 20 minutes

environ, on filtre à froid sur papier filtre ou sur du gooch et lave avec de l'eau contenant 0,2 g NaOH + 0,2 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/litre.

La suite des opérations est faite selon le schéma du tableau I. Pour le chrome, le sulfate de diphénylamine est employé comme indicateur. Nous avons également fait le dosage par iodométrie, avec résultats concordants.

Le *calcium* peut être précipité comme oxalate sans passer par la séparation à l'alcool, le rapport Ca/Mg étant suffisamment élevé.

TABLEAU I.

*Schéma de l'analyse d'une chromite.*

Désagréger 0,5 g de chromite avec 4 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 0,4 g KNO<sub>3</sub>. Refroidir, laisser reposer durant la nuit dans 75 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Filtrer, laver avec une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 0,1%.

<p><i>Filtrat</i>: Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, NaAlO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> Ajouter excès de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, neutraliser à NH<sub>4</sub>OH, filtrer. Redissoudre le précipité par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, reprécipiter à NH<sub>4</sub>OH. Filtrer.</p>		<p><i>Résidu</i>: Fe, Ti, Mg, Mn, Ca (Al, Si). Dissoudre par HCl dilué, neutraliser par NH<sub>4</sub>OH. Filtrer.</p>	
<p><i>Filtrats combinés</i>: Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Titrer avec FeSO<sub>4</sub> et KMnO<sub>4</sub>.</p>	<p><i>Précipité</i>: Hydroxydes d'Al, Si.</p>	<p><i>Précipité</i> Hydroxydes de Fe, Ti, Al, Si (Mg, Mn, Ca).</p>	<p><i>Filtrat</i>: chlorures de Mg, Mn, Ca,</p>
	<p>Combiner, dissoudre avec HNO<sub>3</sub> dilué, neutraliser avec NH<sub>4</sub>OH.</p>		
	<p><i>Précipité</i>: Hydroxydes de Fe, Al, Ti, Si. Calciner et peser comme oxydes. Dosier SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est obtenu par différence,</p>	<p><i>Filtrat</i>: Nitrates de Mg, Mn, Ca. Combiner. Peser Mg, Mn, Ca comme pyrophosphates. Dosier CaO et MnO. MgO obtenu par différence.</p>	

Schéma tiré de: Rollin E. STEVENS « Composition of some chromites of the Western Hemisphere ». *American Mineralogist*, vol. 29/1-2, pp. 1-34 (1944).



Le  $CO_2$  est déterminé par l'augmentation de poids de tubes d'absorption appropriés (méthode employée pour les silicates).

Le  $Fe(II)$  est déterminé selon la méthode de Caesar et Konopicky [11]. Nous reproduisons cette méthode *in extenso* à la fin de ce chapitre, pensant que cela pourra rendre service à ceux qui ne pourraient avoir accès à la publication originale, cette dernière étant une des seules décrivant la méthode au complet.

#### IMPURETÉS INTRODUITES PAR LA GANGUE.

Comme l'a montré l'analyse pétrographique microscopique [34*b*], la chromite est associée à une gangue composée de chlorite, de leuchtenbergite, de carbonate de calcium et de magnésium, d'ilménite et d'oxyde de fer. L'analyse chimique a donné pour l'ensemble de ces impuretés les valeurs contenues dans la colonne (2) du tableau II.

Remarquons que la leuchtenbergite, comme certains silicates, ne perd son eau de constitution qu'à une température plus élevée que celle habituellement employée pour le dosage de l'eau par la méthode au tube de Penfield. Mais, à cette température, le  $FeO$  de la chromite est susceptible de se combiner à l'eau pour former  $Fe_2O_3$ . Par décomposition de la prise en tube de Penfield, nous avons trouvé 0,92% d'eau. Or le calcul de la teneur en eau de la chlorite donne 1,22%. Il manque donc 0,30%. Teneur qui est bien dans la limite du pour-cent d'eau (0,40%) pouvant être fixé par  $FeO$ .

Les pourcentages d'oxydes choisis pour cette leuchtenbergite sont ceux d'un échantillon analysé par Delesse [16].

MgO	36,7%
FeO	0,6%
$Al_2O_3$	18,5%
$SiO_2$	32,1%
$H_2O$	12,1%

Les pour-cents pondéraux de la leuchtenbergite à éliminer de la chromite brute ont été calculés en estimant que tout le  $SiO_2$  (3,23%) provenait de ce minéral.

TABLEAU II.

*Chromite de Pergini (analyse chimique).*

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,44	—	41,44	49,14	33,63	0,647	1,175
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,26	1,70	18,56	22,01	11,65	0,432	0,784
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,64	1,08	12,56	14,89	10,41	0,186	0,338
FeO	3,20	0,23	2,97	3,52	2,74	0,049	0,089
MgO	12,72	4,08	8,64	10,25	6,18	0,254	0,461
MnO	0,16	—	0,16	0,19	0,15	0,030	0,005
CaO	2,08	2,08	—	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	0,18	0,18	—	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	3,23	3,23	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	1,22	1,22	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>	2,05	2,05	—	—	—	—	—
	100,18	15,85	84,33	100,00	64,76	1,571	2,852
O <sub>2</sub>	—	—	—	—	35,24	2,203	4,000

Légende: (1) % pondéraux, chromite brute;  
(2) " " gangue;  
(3) " " chromite sans gangue;  
(4) " " ramenés à 100;  
(5) " " atomiques;  
(6) rapports atomiques (valeurs de (5) divisées par les poids atomiques);  
(7) les valeurs de (6) calculées en posant O<sub>2</sub> = 4.

$$\begin{aligned} \text{Cr/Fe} &= 2,56 \\ \text{RO/R}_2\text{O}_3 &= 0,482 \\ \text{RO/R}_2\text{O}_3 &= 0,912 * \end{aligned}$$

\* Si tout le Fe est considéré comme Fe (III).

#### DOSAGE DU Fe (II) DANS LES CHROMITES.

Méthode mise au point et décrite par Caesar et Konopicky [11] et employée par l'auteur dans le dosage de FeO de la chromite de Pergini.

Après examen des méthodes développées dans la littérature sur ce sujet, Caesar et Konopicky arrivent à la conclusion que la méthode par désagrégation à l'acide phosphorique ( $d = 1,92$ ) est la meilleure pour obtenir rapidement en solution le Fe (II) qu'on titre ensuite par KMnO<sub>4</sub>.

Ils comparent ce mode de désagrégation à l'attaque de la chromite par  $H_2SO_4$  en autoclave à 250-290° en atmosphère exempte d' $O_2$  (Mitcherlich [55]). Cette méthode précise est cependant trop longue (8 heures) et peu pratique pour être employée dans l'industrie.

#### *Concentration de l'acide.*

L'acide phosphorique du commerce ( $d = 1,7$ ) n'attaque pas la chromite ou ne le fait que très lentement. En revanche, l'acide plus concentré ( $d = 1,92$ ) attaque le minerai très rapidement. Cette attaque va très vite en diminuant, car il se forme des complexes avec le Cr et les autres métaux. Il est donc nécessaire d'avoir de l'acide phosphorique en grand excès. La température d'attaque est autour de 300-320° C.

#### *Creuset à employer.*

L'or n'est pas attaqué par  $H_3PO_4$  et le platine, à cette température et par l'emploi d'un four électrique, ne l'est que très peu.

Le verre Jaena (Jaena Fiolaxglas) et d'autres verres résistants peuvent être utilisés. Ils ont l'avantage de permettre de suivre l'évolution de l'attaque.

Le verre est évidemment un peu attaqué, mais cela ne nuit en rien à la détermination du FeO si l'on prend le soin de faire un essai à blanc.

Afin de maintenir la quantité de  $SiO_2$  dissoute aussi petite que possible, il est utile de procéder à l'attaque à une température relativement basse (environ 300°). La durée de l'opération est alors un peu plus longue (environ une demi-heure).

A une température plus élevée, le verre est fortement attaqué et fréquemment la solution se prend en masse, rendant les résultats inexacts.

#### *Marche de l'analyse.*

0,2 g de minerai de chrome finement broyé est introduit dans un tube à réaction (nous avons employé un matras) et mélangé à environ 10-20 cm<sup>3</sup> d'acide phosphorique (d. 1,92). On obtient ce

dernier en concentrant l'acide phosphorique pur du commerce jusqu'à 300°.

On chauffe au bain d'air tranquillement jusqu'à 300-320° en maintenant un courant de CO<sub>2</sub> dans le tube. La réaction a lieu lorsque de la vapeur d'eau se dégage. Après 20 minutes environ la solution est limpide et de couleur brun vert. Elle a alors la consistance d'un sirop épais. On la reprend par de l'eau dépourvue d'oxygène et un peu d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

*Remarque* : Etant donnée la grande différence des viscosités eau-solution phosphorique, il faut prendre grand soin de la dilution, car des petites gouttes de la solution phosphorique peuvent facilement « nager » quelque temps dans l'eau sans se dissoudre.

La solution est maintenant diluée à 500 cm<sup>3</sup> par de l'eau bouillie. Après addition d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la solution est quelque peu troublée par la présence d'acide silicique, mais cela ne gêne pas la titration. Celle-ci se fait par du KMnO<sub>4</sub>. Le passage du vert au gris à cette dilution est net (opérer à la lumière du jour). Ce n'est que lorsqu'il y a trop d'acide silicique, c'est-à-dire lorsqu'on a dépassé la température requise, que le virage n'est pas net.

N. B. — Rollin E. Stevens [80] employa cette méthode sur 52 échantillons. Il la modifia légèrement en employant un tube fermé (le détail de la modification n'est pas donné dans son travail).

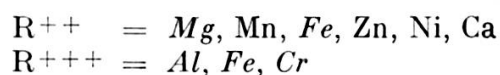
## TROISIÈME PARTIE

### CHROMITES

#### GÉNÉRALITÉS, MÉTHODES DE COMPARAISON

##### A. PARTIE CHIMIQUE

La chromite fait partie du groupe des spinelles de formule générale: RO.R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les valeurs de R<sup>++</sup> et R<sup>+++</sup> pouvant être:

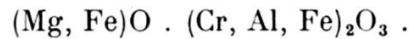


(les ions en italique sont ceux que l'on trouve principalement dans les chromites).

Selon l'importance de l'ion trivalent, on peut classer les spinelles en trois groupes dont les composants typiques sont définis par l'élément bivalent, ce que résume le tableau suivant:

Spinelles à Al	Spinelles à Fe	Spinelles à Cr
MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> spinelle	MgO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> magnésio- ferrite	MgO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> magné- siochromite
MnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> galaxite	MnO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> jacobsite	artificiel
FeO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hercynite	FeO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> magnésite	FeO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ferro- chromite
ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gahnite	ZnO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> franklinite	artificiel

La formule de la chromite peut donc s'exprimer comme suit :



En dehors des valeurs de  $\text{R}^{++}$  et  $\text{R}^{+++}$  susmentionnées, on trouve dans l'analyse d'une chromite les éléments suivants faisant partie de la gangue: Ti sous forme de  $\text{TiO}_2$  dans l'ilménite, de la silice et de l' $\text{H}_2\text{O}$ , entrant dans la composition d'un silicate et parfois du P.

D'une façon générale, les éléments principaux se répartissent approximativement dans les limites suivantes:

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	de	40-68%
FeO	de	10-32%
MgO	de	7-17%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	de	8-32%

En général, une augmentation de Al est accompagnée d'une augmentation de Mg.

Le Fe (III) ne se substitue en général pas en grandes quantités au Cr. Dans le cas de hautes teneurs, ce Fe peut être présent à l'état de magnétite ou provenir d'une oxydation du Fe (II).

Les chromites magnésifères (magnésiochromites), contiennent passablement de  $\text{Fe}^{++}$  et l'Al.

## B. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

<i>Couleur:</i>	Noir-brun noir, brunâtre, parfois lustre métallique. En section très mince, transparente, brun ou jaune mêlé de rouge.
<i>Trait:</i>	brun (magnétite: trait noir).
<i>Dureté:</i>	5½.
<i>Ténacité:</i>	Cassante.
<i>Forme cristalline:</i>	Groupe des spinelles, octaèdres.

- Cassure*: Conchoïdale à irrégulière, pas de clivage.  
*Habitus*: Compacte ou disséminée à habitus grenu.  
*P. sp.*: 4,5-4,8.  
 Parfois légèrement magnétique.  
 Associée aux roches ultrabasiqes (péridotites, dunites) et aux roches qui en dérivent: serpentines... (Voir: altération secondaire des chromites [83].)  
*Propri. optiques*: Brun à brun noir en fines esquilles, montre souvent des craquelures anastomosées. Isotrope. Indice de réfraction 2,08-2,16.  
*Section polie*: Isotrope, gris-blanc avec teinte brune et réflexions internes brun rouges. Pourcentage de réflexion: vert 15, orange et rouge 12,5.

*Arrangement des atomes. Calculs.*

Selon Bragg, la maille élémentaire des spinelles a la forme  $8 (RO, R_2O_3)$  soit 8  $R^{++}$  et 16  $R^{+++}$

Pour pouvoir comparer des chromites d'origines différentes on ramènera toutes les analyses à cette formule.

On procède comme suit:

Obtention des pour-cents pondéraux — Elimination des éléments de la gangue — Calcul des rapports moléculaires — La somme des éléments trivalents est ramenée à 16 et celle des éléments bivalents à 8.

Les valeurs ainsi obtenues peuvent être rapportées dans un tableau, ce que plusieurs auteurs ont fait [80, 43].

*Mode de représentation et graphique.*

La façon la plus courante de représenter l'ensemble des spinelles est celle décrite par Stevens [80].

On procède comme suit:

Voir figure 1. Si l'on fait le diagramme des éléments trivalents, chaque sommet du triangle équilatéral obtenu représente un élément trivalent. Les côtés du triangle sont divisés

en 16 unités. Tout point à l'intérieur du triangle permet de donner les rapports entre ces éléments dans la cellule.

*Exemple:* Le point A représente une chromite dont les éléments Cr: Fe: Al sont dans la proportion 10: 1: 5.

Nous avons maintenant à représenter les éléments bivalents. Pour cela nous construisons un prisme droit (fig. 2) dont la base est le triangle de la figure 1.

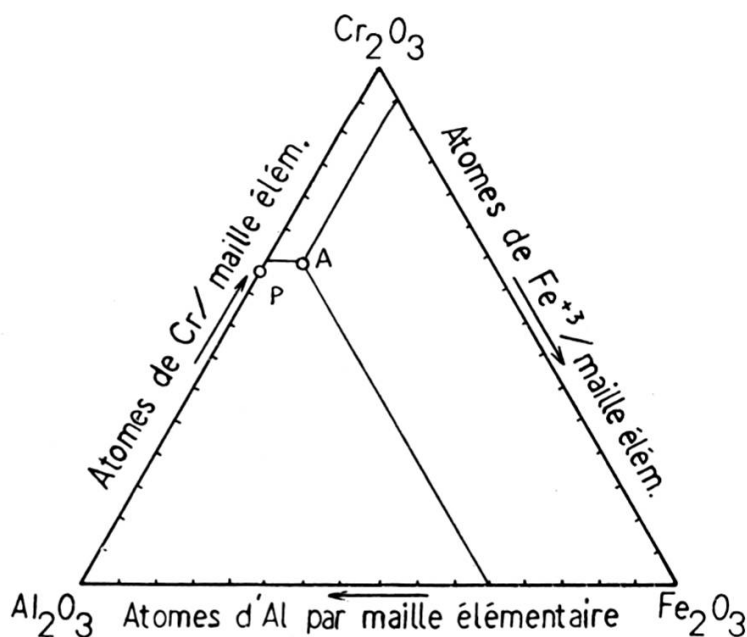


Fig. 1.

Diagramme de composition des minéraux du groupe du spinelle.

Les arêtes de ce prisme sont divisées en huit parties correspondant au nombre d'atomes Fe (II) + Mg.

*Exemple:* Le point A' dont la projection sur le triangle de base est le point A, est à une hauteur de 5 unités, ce qui signifie une proportion de Fe (II): Mg = 3: 5.

Stevens plaça dans ce prisme les points représentant un grand nombre de chromites des Etats-Unis. Le lieu de ces points est représenté par le volume dessiné dans le prisme de la figure 2. Pour mieux se rendre compte de certains rapports

\* Les trois figures d'après R. E. STEVENS, « Chromites of the Western Hemisphere », *Am. Mineral*, 29, 1 (1944).

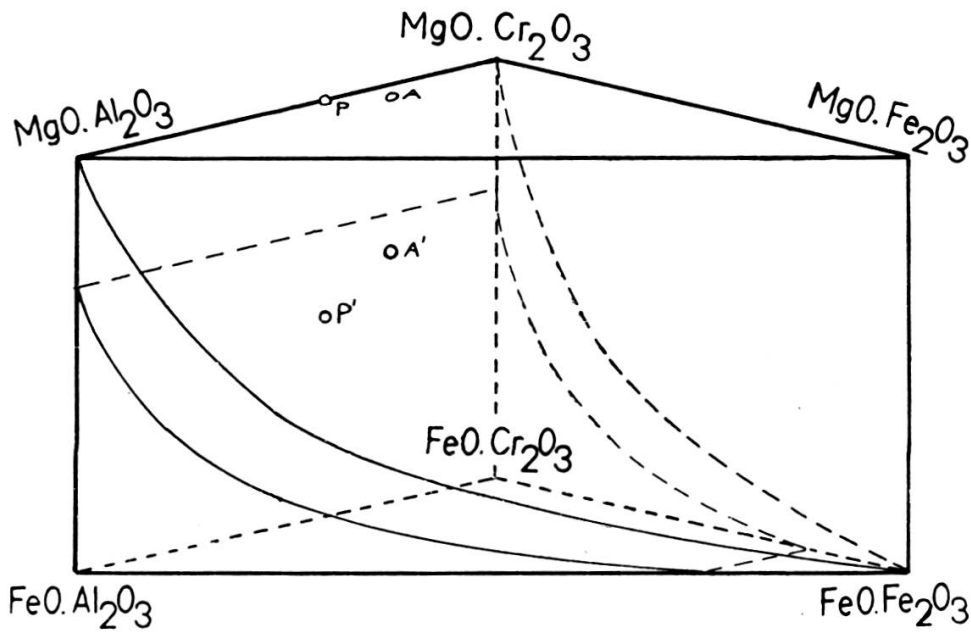


Fig. 2.

Prisme triangulaire de composition des spinelles montrant une zone prédominante d'isomorphisme.

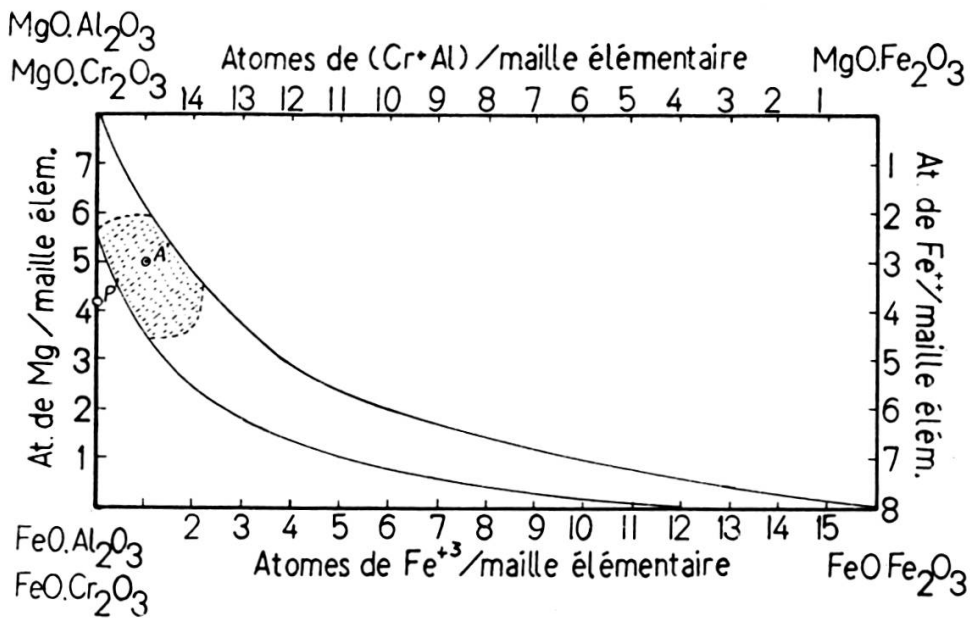


Fig. 3.

Vue à travers le prisme de composition des spinelles, la ligne de vision étant parallèle aux lignes de teneurs égales en Fe (III).



entre les divers oxydes, on peut observer le prisme de composition, en prenant une ligne de vision parallèle aux lignes d'égales teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (voir fig. 3). On obtient ainsi par projection la figure 3. La majorité des chromites étudiées par Stevens se situe dans la zone ombrée. Un autre auteur, Thayer [82], dans une étude préliminaire chimique de la chromite avec sa roche encaissante, emploie ce mode de représentation, ramenant pour plus de clarté la somme des oxydes d'éléments trivalents à 100 et les bivalents à 50.

*Exemple :* Les chromites de la province des Caribes auront comme formule moyenne  $\text{Cr}_{50}\text{Al}_{47}\text{Fe}_3 (\text{Mg}_{70}\text{Fe}_{30})$  que l'on écrira pour simplifier  $\text{Cr}_{50}\text{Al}_{47} (\text{Mg}_{70})$ .

Où placer la chromite de Pergini dans la figure 3 ?

On voit, d'après le tableau II, que le rapport  $\text{RO}/\text{R}_2\text{O}_3 = 0,482$ . Or, d'après la formule de Bragg, ce rapport doit être de 1.

On peut tenter d'expliquer cette anomalie par un phénomène d'oxydation [34 bis]. Une correction a été faite en estimant qu'une partie du Fe (II) avait été oxydée en Fe (III). La formule de la chromite a été recalculée à partir du rapport  $\text{RO}/\text{R}_2\text{O}_3 = 1$  ou valeur approchée. Dans notre cas, en calculant tout le Fe (III) comme Fe (II), le rapport  $\text{RO}/\text{R}_2\text{O}_3$  devient 0,912.

En ramenant les rapports moléculaires à 100 pour  $\text{R}_2\text{O}_3$  et 100 pour RO comme indiqué plus haut, nous aboutissons à la formule  $\text{Cr}_{60}\text{Al}_{40} (\text{Mg}_{51})$  pour la chromite de Pergini qui se trouve placée dans la figure 3 au point P.

#### *Autre mode de représentation.*

Kaaden et Muller [43] se basent sur la représentation suivante de la chromite:  $(\text{R}^3_2 \text{R}^2) \text{O}_4$  et opèrent comme suit: Ils calculent tout d'abord les pour-cents atomiques à partir de l'analyse pondérale, puis les rapports atomiques (pour-cent atom./p.at.) et posent  $\text{O}_2 = 4$ . La somme des autres éléments doit être alors égale à 3 ou valeur approchée. Les valeurs comparables sont portées en tableaux et graphiques. C'est ce que firent les auteurs dans une étude comparative de chromites du SW de la Turquie et des Iles balkaniques.

*Comparaison entre la chromite de Pergini  
et d'autres chromites.*

Comme il a été dit ailleurs, les résultats du fer dans les analyses de chromites de Turquie sont donnés soit en FeO, soit en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il n'est donc pas possible ici de faire une comparaison exacte avec les chromites de la région de Guleman. Nous ne donnerons donc que des valeurs moyennes de ces dernières.

Oxydes	Minerai brut		Chromite Pergini comparée à celle de Guleman
	Chromite Pergini % pondéraux	Chromite Guleman moyenne % pondéraux	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,44	51-52	inférieur aux teneurs de Guleman
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,26	17-19	supérieur
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,64	13-14	supérieur
FeO	3,20		
MgO	12,72	17	inférieur
SiO <sub>2</sub>	3,23	0,5-1	supérieur
Après élimination des impuretés et transformation du Fe (III) en Fe (II)			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49,88	48-53	dans la moyenne un peu supérieur à la moyenne supérieur d'environ 4% à la moyenne inférieur d'environ 6%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,34	17,5-21,5	
FeO	17,19	12,5-14 (calc.)	
MgO	10,40	16-17	
MnO	0,19	—	

Impuretés du minerai de Pergini  
(valeurs obtenues par l'analyse chimique)

Ilménite	0,34%
Chlorite	10,07%
MgCO <sub>3</sub>	0,80%
CaCO <sub>3</sub>	3,71%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93%

15,85%

Minéraux observables  
au microscope [34b]

Calcite  
Chlorite  
Chromite opaque

REMARQUES ET CONCLUSIONS SUR LA CHROMITE  
DE PERGINI.

1. Alors que dans les chromites le Fe se trouve surtout sous la forme bivalente, dans la chromite de Pergini, il se trouve presque entièrement à l'état trivalent.

Ceci permet de supposer qu'un phénomène d'oxydation secondaire a eu lieu, transformant une forte partie du Fe (II) en Fe (III). Ce fait expliquerait peut-être l'habitus particulier de cette chromite qui est pulvérulente (les chromites ont habituellement un habitus massif).

2. Le pourcentage de Mg est exceptionnellement faible.

3. Si on se réfère à la position de cette chromite dans le diagramme I, on constate qu'elle se trouve dans la zone des chromites alumineuses.

## LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

1. ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR) (1950), N.F. B 49-442: *Analyse chimique des produits réfractaires: Produits à base d'oxyde de chrome, minerais de chrome.*
2. ARYKOERNER, G. et M. Y. ESTEVES RAMOS (1946), Brazil Ministério agr., Dept. nacl. produção mineral, Lab. produção mineral, Bol. 24, 43.
3. BERTIAUX, L., R. CHATAIGNIER et a. (1953), *Chim. anal.*, 33, 129.
4. BILTZ, H. et W. BILTZ (1947), *Ausführung quantitativer Analysen*, 5. Aufl.
5. BOZON, H. et S. BOZON (1953), *Bull. Soc. Chim. France*, Mém., 27, 172.
6. BRIGHT, H. A. (1951), *Anal. Chem.*, 23, 1544.
7. BRINTZINGER, H. et B. ROST (1939), *Z. anal. Chem.*, 117, 1.
8. BRUNCK, O. et R. HÖLTJE (1932), *Angew. Chem.*, 45, 332.
9. BRYANT, F. J. et P. J. HARDWICK (1950), *Analyst.*, 75, 12.
10. CAESAR, F. (1935), *Ber. deut. keram. Ges.*, 16, 515.
11. CAESAR, F. et KONOPICKY, K. (1939), *Ber. deut. keram. Gesel.*, 20, 362.
12. CAMPREDON, L., *Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur*, 2<sup>e</sup> éd., Paris (1909).
13. CHARLOT, G. et D. BEZIER, *Analyse quantitative minérale*, 3<sup>e</sup> éd., Paris (1955).
14. CUNNINGHAM, T. R. et T. R. McNEILL (1929), *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1/2, 70.
15. DATSENKO, O. V. (1950), *Zavodsk. Lab.*, 16, 1048.

16. DELESSE, *Doelter, Handbuch der Mineralchemie, II/2*, 638, Dresden (1917).
17. DENKEL, U., Ing. chim. à M. T. A. (communication orale).
18. DIETZ, W. (1940), *Angew. Chem.*, 53, 409.
19. DITTLER, E. (1928), *Z. Angew. Chem.*, 41, 132.
20. DITTMAR, W. (1879), *Z. Anal. Chem.*, 18, 126.
21. — et J. PRENTICE (1893), *J. Soc. Chem. Ind.*, 12, 248.
22. DOELTER-LEITMEYER, *Handbuch der Mineralchemie, IV*, 680 (1929).
23. DORING, Th. (1937), *Z. Anal. Chem.*, 111, 49.
24. DUPARC, L. et A. LEUBA (1904), *Ann. et Rev. Chim. Anal.*
25. DUPARC, L. et S. PINA DE RUBIES (1921), *Bull. Soc. franç. de Minéral.*, 36.
26. EPPLEY, M. et W. C. VOSBURGH (1922), *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 2148.
27. FEIGL, F., K. KLAUPER et L. WEIDENFELD. (1930), *Z. Anal. Chem.*, 80, 5.
28. FISHER, L. W. (1929), *Am. Mineral.*, 14, 341.
29. FOWLER, R. M. et H. A. BRIGHT (1935), *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 15, 493.
30. FURNESS, W. (1950), *Analyst*, 75, 2.
31. GENTH, F. A. (1862), *Chem. News*, 137, 32.
32. GRUBITSCH, H. et I. TOPALOGLU (1953), *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü*, 44/45, 115.
33. GUERREIRO, A. (1947), Brazil Minist. Agr., Dept. Nacl. produção mineral, Lab. produção mineral, Bol. 27, 53.
34. GUERREIRO, A. et M. Y. E. RAMOS (1946), *idem*, 24, 43.
- 34 bis. GYSIN, M., H. N. PAMIR et D. REELFS (1956), *Arch. Sc.*, 9/2, 191.
35. *Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium* (Chemiker-Ausschuss des VDEh) (1939).
36. HARDWICK, P. J. (1950), *Analyst*, 75, 9.
37. HARTFORD, W. H. (1953), *Anal. Chem.*, 25, 290.
38. HASSLAM, B. J. et W. MURRAY (1934), *Analyst*, 59, 609.
39. HELMHOLZ, K. (1926), D.R.P. 476.397.
40. HEMPEL, W. (1893), *Z. Anorg. Ch.*, 3, 193.
41. HILLEBRAND, W. F. et G. E. F. LUNDELL, *Applied Inorganic Analysis* (1929).
42. KATO, Y. et R. IKENO (1931), *J. Soc. Chem. Ind., Japan* (Suppl.) 34, 311 B.
43. KAADEN, G. van der et G. MULLER (1953), *Bull. Geol. Soc. Turkey*, IV/2, 61.
44. KELLEY, G. L., J. A. WILEY, R. T. BOLIN et W. C. WRIGHT (1919), *J. Ind. Eng. Chem.*, 11, 632.
45. KOLTHOFF, I. M. et N. H. FURMAN, *Potentiometric titration*, 2nd ed. (1931).
46. —, H. A. LAITINEN et J. J. LINGANE (1937), *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 429.
47. — et E. B. SANDELL (1930), *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 2, 140.

48. KOLTHOFF, V. A. STENGER et B. MOSCOVITZ (1934), *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 812.
49. KOVENKO, V. (1942), *M.T.A.*, 3/28, 425.
50. — (1949), *Mém. Soc. Geol. France*, 61, 1.
51. LUNDELL, G. E. F., J. I. HOFFMAN et H. A. BRIGHT (1931), *Chemical analysis of iron and steel*.
52. DAVEY, M. H., A. S. MCCREATH & SON, Harrisburg, Pa., U.S.A.
53. MEHLIG, J. P. (1936), *J. Chem. Education*, 13, 324.
54. MELLOR, J. W. and H. V. THOMPSON, *A. treatise on quantitative inorganic analysis*, II<sup>nd</sup> ed. (1938).
55. MITSCHERLICH, A. (1860), *J. für prakt. Chem.*, 81, 116.
56. MOIR, J. (1919), *Journ. S. Afr. Ass. Anal. Chem.*, 2/1, 9.
57. MADEN TETKİK VE ARAMA ENSTITUSU (M.T.A.) (Institut de recherches minières et d'exploration de Turquie, Ankara).
58. NEIL, Chr. O. (1862), *Chem. News*, 123, 199.
59. NYDEGGER, O. (1911), *Ztschr. angew. Chem.*, 24, 1163.
60. PHILIP, M. (1907), *Stahl und Eisen*, 27, 1164.
61. PHILLIPS, F. C. (1873), *Ztschr. anal. Chem.*, XII, 189.
62. RAFTER, T. A. (1950), *Analyst*, 75, 485.
63. POND, W. F. (1938), *Chem. Analyst*, 27, 59.
64. RAMMELSBURG, *Handbuch der Mineralchemie* (1860).
65. SAJO, I. (1950), *Banyasz, Kohász Lepok*, 5, 427.
66. SAMANTA, H. B. et N. B. SEN (1946), *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 5, 97.
67. SCHOLES, S. R. (1930), *Glass Ind.*, 11.
68. SCHULDINGER, S. et F. B. CLARDY (1946), *Ind. Eng. Ch., Anal. Ed.*, 18, 728.
69. SANIJO, U. (1947), *M.R.A. Rao, Current Sci.*, 16/3, 88.
70. SEELYE, F. T. et T. A. RAFTER (1950), *Nature*, 165, 317.
71. SHEIN, A. V. (1937), *Zavodskaya Lab.*, 6, 505.
72. SKALLA, N. et E. THOMA (1935), *Radex Rundschau*, 129.
73. SMALES, A. A. (1947), *Analyst*, 72, 14.
74. SMITH, G. F. et C. A. GETZ (1937), *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9, 518.
75. —, L. D. McVICKERS et V. R. SULLIVAN (1935), *J. Soc. Ch. Ind.*, 54, 369T.
76. — et G. P. SMITH (1935), *J. Soc. Chem. Ind.*, 54, 185T.
77. SPEIGHT, G. E. (1952), *J. Iron Steel Inst.*, 171, 392.
78. SPINDECK, F. (1930), *Chem. Ztg.*, 54, 800.
79. STENGER, V. A. (1951), *Anal. Chem.*, 23, 1568.
80. STEVENS, R. E. (1944), *Am. Mineral.*, 29, 1.
81. STOCKDALE, D. (1950), *Analyst*, 75, 150.
82. THAYER, T. P. (1946), *Econ. Geol.*, 41, 202.
83. TEX DEN, E. (1955), *Am. Mineral.*, 40, 353.
84. THANHEISER, G. et DICKENS, P. (1933), *Arch. Eisenhüttenw.*, 6, 379.
85. THEOBALD, L. S. (1942), *Analyst*, 67, 287.
86. THIELMANN, E. (1939), *M.T.A.*, 44, 161.
87. TODOROVIC, K. N. et V. M. MITROVIC (1936), *Bull. Soc. Chim. royale de Yougoslavie*, 5, 219.

88. TREADWELL, W. D. (1922), *Helv. Chim. Acta*, 5, 732.
89. TREADWELL, F. P. et W. D., *Kurzes Lehrbuch der Anal. Chem.*, II Bd., 11 Aufl. (1946).
90. USATENKO, Y. I. (1938), *Zavodskaya Lab. Journ.*, 532.
91. VIGNAL, H. (1886), *Bull. Soc. Chim. France*, 45, 171.
92. WALDEN, G. H. JR., L. P. HAMMETT et R. P. CHAPMAN (1933), *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2649.
93. WENGER, P. E., *Analyse qualitative minérale*, (1955).
94. WET, J. F. et J. N. VAN NIEKERK (1952), *J. Chem. Met. and Min. Soc. S. Afr.*, 53, 10.
95. WILLARD, H. H. et R. C. GIBSON (1931), *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 3, 88.
96. ——— et J. J. THOMPSON (1931), *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 3, 399.
97. ——— and P. YOUNG (1934), *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 6, 48.
98. ZIVANOVIC, D. (1951), *Bull. Soc. Chim. Belgrade*, 16, 151.

*Université de Genève.  
Institut de Minéralogie.*

---

