

ANALYSE CHIMIQUE DES SOLS FERRALLITIQUES
ET DES SEDIMENTS MARINS DE NOUVELLE - CALEDONIE

J. LAUNAY

J.J. TRESCASEZ

Février 1968

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE OUTRE - MER

SECTION GEOLOGIE

Centre de Nouméa

ANALYSE CHIMIQUE DES SOLS FERRALLITIQUES
ET DES SEDIMENTS MARINS DE NOUVELLE CALEDONIE

J. LAUNAY

Chargé de Recherches stagiaire

J.J. TRESCASES

Chargé de Recherches stagiaire

Février 1968

ANALYSE CHIMIQUE DES SOLS FERRALLITIQUES ET DES
SEDIMENTS MARINS DE NOUVELLE CALEDONIE

RESUME

L'échantillon est solubilisé par l'acide perchlorique qui respecte les silicates primaires. La silice est dosée par différence après dissolution par la soude du résidu de l'attaque perchlorique. L'aluminium est dosé au spectromètre par formation d'un composé à l'aide d'eriochrome cyanine R. Le calcium est déterminé gravimétriquement après précipitation de l'oxalate en milieu acide. Le chrome, qui est oxydé au degré VI dans la solution perchlorique est titré par réduction au sel de Mohr. Le cobalt, après séparation éventuelle du chrome selon la teneur, donne avec le sel nitroso R un composé rouge qui est colorimétré. Le fer est réduit au degré II par le chlorure stanneux et dosé par titrimétrie au moyen du bichromate. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est dissous par de l'acide sulfurique titré, puis l'excès d'acide est dosé par de la soude titrée. Le manganèse, après oxydation par le periodate de sodium est colorimétré. Le nickel, complexé par la diméthylglyoxime en milieu oxydant est déterminé par colorimétrie. Enfin le titane est colorimétré grâce au complexe jaune formé en présence d'eau oxygéné.

ABSTRACT.

The sample is decomposed by perchloric acid which does not decompose primary silicates. The residue is treated by sodium hydroxide, the insoluble is burned in a muffle furnace, the loss of weight represents the amount of silica removed. Alumina is got by spectrophotometric determination with solochrome cyanine. The calcination of the precipitated calcium oxalate gives determination of lime. Chromium (dichromate) is reduced by adding an adequate quantity of 0,02 N solution of ferrous ammonium sulfate. After separation of ferric and chromium hydroxides cobalt is determined by spectrophotometry with nitroso R. Iron is reduced by stannous chloride solution. Then the ferrous ions are titrated with 0,01 N standard potassium dichromate solution. The precipitated magnesium ammonium phosphate is dissolved by sulphuric acid, then the excess of acid is titrated by 0.1 N sodium hydroxide. Manganese, after oxydation by sodium periodate is determined by spectrophotometry. The amount of titania is got by spectrophotometric determination with hydrogen peroxide. Dimethyl glyoxime nickel complex in an oxydizing Eh is determined by spectrophotometry.

ANALYSE CHIMIQUE DES SOLS FERRALLITIQUES ET SEDIMENTS MARINS
DE NOUVELLE - CALEDONIE

Jean LAUNAY et Jean-Jacques TRESCASES

INTRODUCTION.

Le laboratoire de géologie du Centre ORSTOM de NOUMEA (Nouvelle-Calédonie) étudie le bilan géochimique de l'altération des roches ultrabasiques sous la direction de P. Routhier. Les problèmes analytiques posés par les sols ferrallitiques chromifères et nickélifères et par les sédiments du lagon nous ont conduit à mettre au point un certain nombre de méthodes appropriées à ces matériaux. Nous dosons le fer, l'aluminium, le chrome, le calcium, le magnésium, le manganèse, le nickel, le cobalt, la silice et, éventuellement, le titane. Les dosages colorimétriques sont réalisés au moyen d'un spectrocolorimètre Jean et Constant.

ORGANIGRAMME (Cf. p. 3)

TRAITEMENT PRELIMINAIRE.

L'échantillon à analyser est séché puis broyé jusqu'à obtention d'une poudre de granulométrie inférieure à 100 microns. Cette opération est réalisée en deux temps :

- Premier broyage d'environ 400 grammes de matériau au mortier de porcelaine pour les échantillons meubles, au mortier d'Abich pour les plus cohérents.
- Deuxième broyage d'environ 80 grammes de poudre au mortier d'agate, après quartage.

PESEE

ATTAQUE PERCHLORIQUE

2500 mg
Echantillon
non
carbonaté

Attaque du résidu par NaOH → Silice

SOLUTION PERCHLORIQUE

Sur tous les
échantillons

- Titration du fer
- Titration du chrome
- Colorimétrie de l'aluminium
- Colorimétrie du manganèse
- Colorimétrie du cobalt après élimination du fer et du chrome

ou

5000 mg
Echantillon
carbonaté

Beaucoup de
Fe et Ca

Pptn des hydroxydes → Pptn de l'oxalate Ca → Ech. très calcique → Pptn et Colorimétrie du Ni
↓
Colorimétrie du titane Gravimétrie du Ca Pptn du magnésium Titrimétrie du Mg

Peu de Fe
Beaucoup Ca

Pptn de l'oxalate Ca → Pptn du Mg → Pptn et colorimétrie du Ni
↓
Gravimétrie du Ca Titrimétrie du Mg

Ech. chromifères → Pptn des hydroxydes → Elimination du Cr.
↓
Colorimétrie du Ti

Ech. non chromifères → Colorimétrie du Ti

Pas de Ca

Pptn du Mg → Pptn et colorimétrie du Ni
↓
Titrimétrie du Mg

Ech. chromifères → Pptn des hydroxydes → Elimination du Cr.
↓
Colorimétrie du titane

Ech. non chromifères → Colorimétrie du titane

PERTE AU FEU.

La perte au feu dose globalement l'eau de constitution, le CO₂, la matière organique, les chlorures et les sulfures.

Peser exactement dans un creuset en porcelaine taré, un gramme d'échantillon préalablement séché à l'étuve pendant six heures. Calciner au four à moufle à 1000° pendant trois heures, et peser.

P_1g = tare du creuset + 1 g d'échantillon

P_2g = poids après calcination

· Perte au feu % = $(P_1 - P_2) \times 100$

Précision de la mesure \pm 0,1 %

MISE EN SOLUTION.

1/ - Principe.

On utilise l'acide perchlorique qui solubilise très peu les silicates primaires mais attaque les produits d'altération et de néogenèse ainsi que les oxydes tels que la chromite et l'hématite.

2/ - Réactifs.

Acide nitrique R.P. $d = 1,33$

Acide perchlorique R.P. $d = 1,61$

3/ - Mode opératoire

La pesée initiale est de 2500 mg dans le cas d'un sol ferrallitique ou d'un sédiment rouge et de 5000 mg dans le cas d'un sédiment carbonaté. Peser exactement la quantité voulue préalablement séchée à l'étuve à 105° pendant 6 heures, et l'introduire dans une fiole Kjeldahl de 300 ml. Ajouter éventuellement 2 à 3 ml d'acide nitrique pour détruire la matière organique. Pour un sédiment carbonaté, ajouter 3 ml supplémentaires quand le dégagement des bulles diminue. Laisser une nuit à froid.

Chauffer sur bec Bunsen jusqu'à dégagement des vapeurs nitreuses et laisser refroidir. Ajouter 15 ml d'acide perchlorique (20 ml pour un sédiment carbonaté), et chauffer sur bec Bunsen. Dès l'apparition de fumées blanches, l'ouverture de la fiole est partiellement obturée à l'aide d'un petit entonnoir, ce qui permet la condensation des vapeurs d'acide le long du col. Si malgré tout, la masse commençait à se dessécher, laisser refroidir la fiole, ajouter 10 ml d'acide perchlorique et continuer l'attaque. Celle-ci dure deux jours (quatre fois quatre heures).

Reprendre alors par le minimum d'eau distillée le jus perchlorique et filtrer sur filtre bande bleue. **Recueillir** le filtrat en fiole jaugée de 250 ml, laver longuement le résidu à l'acide nitrique dilué en joignant le liquide de lavage au filtrat.

Conserver le résidu d'attaque pour le dosage de la silice, et porter le filtrat à 250 ml pour le dosage des autres éléments.

ALUMINIUM.

1/ - Principe

Par addition d'eriochrome cyanine R on obtient en présence d'aluminium un composé rouge violet en milieu thioglycolique à pH 6. Ce complexe est colorimétré.

2/ - Réactifs.

Tampon pH 6 :

Acétate d'ammonium	320 grammes
Acide acétique glacial	25 ml
Eau distillée q.s.p.	1 litre

Ajuster le pH au pH mètre.

Réactif de l'aluminium : à préparer immédiatement avant l'emploi.

Eriochrome cyanine R.	76 mg
Eau distillée	20 ml
Chlorure de sodium	2,4 g
Nitrate d'ammonium	2,4 g.
Acide nitrique R.P. d = 1,33	0,2 ml
Eau distillée q.s.p.	100 ml
Acide thioglycolique R.P. à	1 %
Solution mère d'aluminium à	10 mg/l
Alun de potassium R.P.	0,1758 g
Eau distillée q.s.p.	1 litre

3/ - Mode opératoire.

Il est nécessaire de diluer la solution perchlorique afin d'obtenir une concentration comprise entre 0,2 et 0,6 mg/l d'aluminium, limite de validité de la loi de Beer. On sera donc quelquefois amené à faire plusieurs essais de dilution. Cette remarque s'applique d'ailleurs aux autres dosages colorimétriques, les limites de la loi de Beer étant données par les gammes étalon.

Pipeter 4 ml de solution perchlorique en fiole jaugée de 250 ml et porter au volume à l'eau distillée. Pipeter 5 ml de cette solution en fiole jaugée de 50 ml et ajouter dans l'ordre : 2 ml d'acide thioglycolique, 2 ml très exactement de réactif d'aluminium, 10 ml de tampon pH 6. Ajuster au volume.

Réaliser dans les mêmes conditions une gamme étalon d'aluminium 0 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,6 - 0,8 mg/l Al. Colorimétrer quinze minutes après, par rapport au zéro à 5350 Å, en cuves de 1 cm, sensibilité 5. S'il est nécessaire d'utiliser une dilution beaucoup moins grande, ajuster le pH à 6 dans les fioles jaugées sur une prise équivalente.

4/ - Calcul.

Colorimétrie n mg/l

Poids attaqué 2500 mg Al_2O_3 % = n x 11,807

Poids attaqué 5000 mg Al_2O_3 % = n x 5,903

Précision de la méthode : pour des teneurs inférieures à 10 % d' Al_2O_3 ,
la précision est de $\pm 0,5$ %

CALCIUM

1/ - Principe.

On précipite le calcium, en milieu acide, sous forme d'oxalate ; après séparation éventuelle des hydroxydes selon leurs teneurs.

2/ - Réactifs.

Oxalate d'ammonium à 4 %

Oxalate d'ammonium à 0,1 %

Acide chlorhydrique 1/2

Ammoniaque 1/2

Bleu de bromophénol

3/ - Mode opératoire.

a) S'il y a peu ou pas de fer : Pipeter 50 ml de solution perchlorique en bécher de 600 ml. Ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique 1/2 et porter à 100 ml environ avec de l'eau distillée. Ajouter 5 gouttes de bleu de bromophénol, chauffer quelques minutes sur plaque chauffante douce, ajouter 100 ml d'oxalate d'ammonium à 4 % porté auparavant au voisinage de l'ébullition, puis verser goutte à goutte et très lentement de l'ammoniaque 1/2 jusqu'au virage. Laisser reposer une heure, filtrer sur filtre bande blanche, laver à l'oxalate d'ammonium à 0,1 %. Calciner au four à moufle à 1000° et peser. Si le précipité d'oxalate de calcium est abondant conserver le filtrat pour le dosage du magnésium.

b) S'il y a beaucoup de fer : Pipeter 50 ml de solution perchlorique en bécher de 600 ml, étendre à 300 ml par de l'eau distillée et porter à ébullition. Précipiter les hydroxydes de fer, d'aluminium et de titane par de l'ammoniaque au 1/2 en léger excès, puis faire bouillir. Filtrer (bande rouge), laver longuement à l'eau ammoniacale et récupérer le filtrat sur lequel on précipite l'oxalate de calcium comme indiqué dans le paragraphe précédent. Conserver le précipité des hydroxydes qui servira au dosage du titane. Si le précipité d'oxalate de calcium est abondant, récupérer le filtrat sur lequel on dosera le magnésium.

4/ - Calcul.

Poids de CaO dans le creuset	= n mg
Poids attaqué 2500 mg	CaO % = $n \times 0,2$
Poids attaqué 5000 mg	CaO % = $n \times 0,1$

CHROME.

1/ - Principe.

Le chrome se trouve sous forme Cr VI dans la solution perchlorique, il est titré par réduction au sel de Mohr.

2/ - Réactifs.

Sel de Mohr N/50

Sel de Mohr : 7,83 g

Dissoudre dans une solution sulfurique à 5 % et porter à 1 litre

Mélange sulfophosphorique.

Acide sulfurique 1/6 625 ml

Acide phosphorique 375 ml

Diphénylamine sulfonate de baryum à 0,25 % dans l'eau distillée.

Solution témoin à 1g/l de chrome

Bichromate de potassium 2,827 g

Eau distillée q.s.p. 1 litre

3/ - Mode opératoire.

Pipeter 20 ml de solution perchlorique en bécher de 250 ml. Ajouter 4 ml de mélange sulfophosphorique et 7 gouttes de diphénylamine sulfonate de baryum. Titrer immédiatement par le sel de Mohr ; le dosage est terminé à la disparition de la couleur violette.

Pour vérifier la normalité du sel de Mohr, on se sert d'un témoin : pipeter 2 ml de la solution de chrome à 1 g/l et titrer comme les échantillons.

4/ - Calcul.

n_1 = nombre de ml de R II pour le témoin

n_2 = nombre de ml de R II pour l'échantillon

Poids attaqué 2500 mg Cr_2O_3 % = $n_2/n_1 \times 1,46$

Poids attaqué 5000 mg Cr_2O_3 % = $n_2/n_1 \times 0,73$

Précision de la méthode \pm 0,1 %

Remarque : Du chrome peut rester adsorbé sur le résidu total, il sera dosé selon la même méthode après dosage de la silice.

COBALT.

1/ - Principe.

En présence du cobalt, le sel nitroso R donne un composé rouge que l'on colorimètre ; les fortes teneurs en fer et chrome VI des ferrallites nécessitent une séparation préalable.

2/ - Réactifs.

Sel de Mohr à 300 g/l

Acide nitrique R.P. $d = 1,33$

Chlorure d'ammonium à 10 %

Ammoniaque 1/2

Acide chlorhydrique dilué

Solution de nitroso R :

Nitroso R : 500 mg

Eau distillée q.s.p. 1 litre

Acétate de sodium à 500 g/l

Solution de cobalt à 100 mg/l :

Chlorure de cobalt $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$: 404 mg

Eau acidulée par l'acide chlorhydrique q.s.p. : 1 litre

3/ - Mode opératoire.

Dans le cas d'une solution contenant beaucoup de fer et de chrome, éliminer d'abord ces deux éléments : pipeter 25 ml de solution perchlorique en bécber de 1 litre et diluer à 200 ml environ avec de l'eau distillée. Ajouter goutte à goutte du sel de Mohr jusqu'à réduction du chrome ; porter à ébullition, ajouter 5 ml d'acide nitrique, 100 ml de chlorure d'ammonium ; porter de nouveau à ébullition, ajouter lentement de l'ammoniaque jusqu'à faible odeur ammoniacale, refaire bouillir, et filtrer immédiatement sur filtre bande rouge ; laver longuement à l'eau bouillante en joignant les eaux de lavage au filtrat. **Mettre** à sec le filtrat sur plaque chauffante douce, reprendre par de l'eau acidulée et porter à 100 ml en fiole jaugée.

Pipeter en bécber de 250 ml, 50 ml de cette solution, ou 25 ml de la solution perchlorique dans le cas d'échantillons non chromifères. Ajouter exactement 10 ml de nitroso-R et environ 10 ml d'acétate de sodium. Faire bouillir quelques secondes avec précaution puis ajouter 5 ml d'acide nitrique, faire bouillir une minute exactement, refroidir et porter à 100 ml en fiole jaugée. Réaliser dans les mêmes conditions une gamme étalon de cobalt 0 - 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 - 0,5 - 0,7 - 1 mg/l Co. Colorimétrer par rapport au zéro à 5650 Å en cuves de 4 cm, sensibilité 5.

4/ - Calcul.

Colorimétrie n mg/l

Poids attaqué	2500 mg séparation préalable	CoO % = $n \times 0,1017$
Poids attaqué	2500 mg sans séparation	CoO % = $n \times 0,05$
Poids attaqué	5000 mg sans séparation	CoO % = $n \times 0,025$

Précision de la méthode : \pm 0,01 % sans séparation
 \pm 0,02 % avec séparation

FER.

1/ - Principe.

Le chlorure stanneux réduit le fer III en fer II ; la décoloration du complexe ferrichlorhydrique contrôle cette réduction ; l'addition de chlorure mercurique oxyde l'excès d'étain en conservant le fer II.

L'oxydation du fer II en fer III est dosée par le chrome VI ; le virage du diphénylamine sulfonate de baryum détermine la fin de la réaction.

2/ - Réactifs.

Acide chlorhydrique 1/2

Chlorure stanneux à 15 o/oo dans l'acide chlorhydrique 6N

Chlorure mercurique à 5 % à dissoudre à chaud dans l'eau distillée

Mélange sulfophosphorique :

Acide sulfurique 1/6 40 ml

Acide phosphorique 80 ml

Eau distillée 1680 ml

Diphénylamine sulfonate de baryum à 0,25 % dans l'eau distillée.

Bichromate de potassium N/10

Bichromate de potassium 4,903 g

Eau distillée q.s.p. 1 litre.

3/ - Mode opératoire.

Pipeter 20 ml de solution perchlorique dans une fiole cylindroconique de 500 ml et diluer avec 20 ml d'eau distillée. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique au 1/2. Chauffer sur le bec Bunsen jusqu'à ébullition. Ajouter goutte à goutte du chlorure stanneux jusqu'à décoloration du complexe ferrichlorhydrique. Refroidir sous un jet d'eau froide. Ajouter 10 ml de chlorure mercurique : un louche blanc plus ou moins important peut apparaître suivant l'excès de SnCl_2 ; ce louche ne gêne pas le dosage. Attendre 2 minutes puis ajouter 115 ml de mélange sulfophosphorique et 10 gouttes de diphénylamine sulfonate de baryum.

Titrer immédiatement par le bichromate de potassium en agitant, jusqu'à l'apparition de la couleur violette.

4/ - Calcul.

n = nombre de ml de bichromate de potassium

poids attaqué 2500 mg Fe_2O_3 % = $n \times 3,99$

poids attaqué 5000 mg Fe_2O_3 % = $n \times 1,995$

Précision : $\pm 0,2$ %

MAGNESIUM.

1/ - Principe.

On précipite le phosphate ammoniaco-magnésien, celui-ci est dissous par une certaine quantité d'acide sulfurique titré, l'excès d'acide est ensuite dosé par de la soude titrée. S'il y a beaucoup de calcium, on fait la précipitation sur le filtrat de l'oxalate de calcium.

2/ - Réactifs.

Acide citrique R.P.

Phosphate diammonique à 5 %

Ammoniaque R.P. $d = 0,92$

Alcool éthylique neutralisé par de l'ammoniaque

Acide sulfurique N/10 et N titrés

Soude à 4 g/l et 40 g/l

Vert de bromocrésol.

3/ - Mode opératoire.

S'il y avait du calcium, reprendre le filtrat, chasser l'oxalate en excès par mise à sec en présence de 10 ml d'acide sulfurique concentré et reprendre par de l'eau distillée en bécber de 250 ml.

Si l'échantillon est dépourvu de calcium, pipeter directement 50 ml de solution perchlorique en bécber de 250 ml. Préparer en même temps un témoin T avec 50 ml d'eau distillée. Ajouter dans les échantillons et le témoin environ 5 g d'acide citrique (moins si l'on reprend le filtrat du calcium); quand celui-ci est bien dissous, verser 10 ml de phosphate diammonique. Ajouter d'un coup 40 ml d'ammoniaque ; frotter aussitôt les parois du bécber avec l'agitateur pendant plusieurs minutes et laisser 24 h. Filtrer sur filtre bande bleue et recueillir le filtrat dans un bécber de 600 ml pour le dosage du nickel. Laver

le bécher où a eu lieu la précipitation du magnésium avec de l'eau ammoniacale, passer sur filtre cette eau de lavage et la joindre au filtrat pour dosage ultérieur du nickel, ceci tant que le filtrat est coloré. Laver le filtre à l'alcool neutralisé. Replacer le papier filtre dans le bécher où a eu lieu la précipitation et faire sécher à l'air 24 heures.

Si le précipité est très abondant, utiliser de l'acide sulfurique normal et de la soude à 40 g/l ; dans le cas contraire, titrer par de l'acide N/10 et de la soude à 4 g/l.

Pipeter exactement 10 ml d'acide sulfurique, ajouter 6 gouttes de vert de bromocrésol, titrer par de la soude. Il se peut que 10 ml d'acide N/10 ne suffisent pas pour dissoudre le précipité, dans ce cas réajouter 10 ml d'acide N/10 + 4 gouttes de vert de bromocrésol.

En plus du témoin T, préparer un second témoin TNa qui servira à déterminer le titre exact de la soude : 10 ml d'acide N/10 ou N + 4 gouttes de vert de bromocrésol.

4/ - Calcul.

L nombre de ml de soude utilisé pour l'échantillon

T nombre de ml de soude utilisé pour le premier témoin

TNa nombre de ml de soude utilisé pour l'acide sulfurique

L' nombre de ml d'acide sulfurique éventuellement ajoutés aux 10 premiers.

Poids attaqué : 2500 mg Dosage à l'acide N/10

$$\text{Mg O \%} = \frac{(T - L) 10}{\text{TNa}} + L' \times 0,403$$

Poids attaqué : 2500 mg Dosage à l'acide N

$$\text{Mg O \%} = \frac{(T - L) 10}{\text{TNa}} + L' \times 4,03$$

Poids attaqué 5000 mg Dosage à l'acide N/10

$$\text{Mg O } \% = \left[\frac{(T - L) 10}{TNa} + L \right] \times 0,202$$

Précision de la méthode : avec de l'acide sulfurique N/10 = $\pm 0,05$ %

avec de l'acide sulfurique N = $\pm 0,5$ %

MANGANESE.

1/ - Principe.

Colorimétrie du Mn VII après oxydation par le périodate

2/ - Réactifs.

Acide sulfurique R.P. d = 1,83

Acide phosphorique R.P. d = 1,70

Acide nitrique R.P. d = 1,33

Périodate de sodium = 40 g/l

Acide oxalique 0, 1 M

Solution étalon à 100 mg/l de manganèse : peser 288 mg de permanganate de potassium, dissoudre par le minimum d'eau distillée, décolorer goutte à goutte par le sel de Mohr, oxyder l'excès de fer II par de l'acide nitrique et porter à 1 litre en fiole jaugée.

3/ - Mode opératoire.

Pipeter 20 ml de solution perchlorique en bécber de 100 ml. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique (ou 10 ml d'acide nitrique dans le cas d'échantillons riches en calcium), puis 5 ml d'acide phosphorique et 5 ml de périodate de sodium ; amener à ébullition jusqu'au développement de la couleur violette, refroidir et porter à 50 ml en fiole jaugée. Pipeter 25 ml de cette solution en bécber de 50 ml, faire bouillir dix minutes, ajouter goutte à goutte de l'acide oxalique jusqu'à décoloration du manganèse VII, refroidir et ramener à 25 ml en fiole jaugée.

Préparer dans les mêmes conditions une gamme étalon de manganèse
0 - 1 - 2 - 4 - 10 - 15 - 20 mg/l Mn.

Colorimétrer à 5200 Å en cuvas de 1 cm, sensibilité 5, par rapport
au zéro, d'abord le violet, puis le jaune.

4/ - Calcul.

Soustraire le jaune du violet : n mg/l = résultat de la colorimétrie.

Poids attaqué 2500 mg MnO_2 % = n x 0,039

Poids attaqué 5000 mg MnO_2 % = n x 0,0195

Précision de la méthode : \pm 0,01 %

NICKEL.

1/ - Principe.

Le nickel, séparé de ses composés par la précipitation à la diméthyl-
glioixime, est oxydé par l'eau de brome en Ni IV, complexé par la diméthyl-
glioixime et colorimétré.

2/ - Réactifs.

Acide chlorhydrique 1/2

Diméthylglioixime 10 g/l dans l'alcool éthylique

Ammoniaque 1/2

Ammoniaque R.P.

Acide nitrique 1/2

Soude

Eau de brome saturée

Bleu de bromophénol.

Solution étalon à 100 mg/l de nickel : préparée à partir de sulfate de
nickel dissous dans l'eau distillée, titrée par gravimétrie, et ajustée à
100 mg/l.

3/ - Mode opératoire.

Dans le filtrat du magnésium mis en bécher de 600 ml, ajouter 2,5 g d'acide citrique, étendre à 100 ml environ par de l'eau distillée, et ajouter 10 gouttes de bleu de bromophénol. Amener à pH 4,5 par de l'acide chlorhydrique 1/2 (virage au jaune du réactif). Mettre sur plaque chauffante jusqu'à ébullition, ajouter 20 ml de diméthylglyoxime, puis de l'ammoniaque 1/2 jusqu'à virage au bleu du réactif coloré.

Filtrer sur filtre bande blanche et laver à l'eau froide. Dissoudre le précipité de nickel par de l'acide nitrique et porter à 250 ml en fiole jaugée. Pipeter 5 ml de cette solution en fiole de 100 ml (10 ml pour les sédiments carbonatés). Neutraliser par de la soude à 300 g/l, ajouter ensuite de l'eau de brome goutte à goutte jusqu'à ce que tout l'intérieur de la fiole soit envahi de vapeurs de brome. Dix minutes après, ajouter de l'ammoniaque concentrée goutte à goutte jusqu'à décoloration du brome, puis 10 ml d'ammoniaque concentrée, et enfin 10 ml de diméthylglyoxime. Compléter à 100 ml avec de l'eau distillée. Préparer dans les mêmes conditions une gamme étalon de nickel 0 - 0,1 - 0,2 - 0,5 - 0,7 - 1 mg/l Ni. Colorimétrer 15 minutes plus tard à 4450  , en cuves de 4 cm, sensibilité 4.

4/ - Calcul.

Colorimétrie n mg/l

Poids attaqué 2500 mg NiO % = n x 1,273

Poids attaqué 5000 mg NiO % = n x 0,318

Précision de la méthode : \pm 0,1 %

SILICE.

1/ - Principe.

La silice insolubilis e par l'acide perchlorique est pesée avec le résidu de l'attaque. La pesée de ce résidu après dissolution par la soude donne la silice par différence.

2/ - Réactifs.

Soude à 2 %

Eau ammoniacale

Acide chlorhydrique dilué

3/ - Mode opératoire.

Recueillir en creuset de porcelaine taré le résidu total de l'attaque perchlorique et calciner à 800° au four à moufle. Après pesée, reprendre ce résidu par 200 ml de soude en bécher de 250 ml et chauffer 8 heures sur plaque chauffante. Filtrer sur filtre bande rouge, laver à l'eau et recueillir le filtrat s'il est coloré en jaune par du chrome. Porter ce filtrat à 250 ml pour dosage ultérieur du chrome, selon la méthode précédemment décrite, après acidification.

Reprendre la résidu par 200 ml de soude en bécher de 250 ml pour une nouvelle dissolution pendant 8 heures sur plaque chauffante. Filtrer sur filtre bande rouge, laver à l'eau ammoniacale, à l'acide chlorhydrique dilué ; enfin à l'eau distillée, et calciner à 800°. Peser le résidu insoluble.

4/ - Calcul.

RT = Poids du résidu total en g

I = Poids des insolubles en g

$\text{SiO}_2 = \text{RT} - \text{I} = \text{Poids de la silice en g}$

Poids attaqué 2500 mg $\text{SiO}_2 \% = \text{SiO}_2 \times 40$

I % = I x 40

Poids attaqué 5000 mg $\text{SiO}_2 \% = \text{SiO}_2 \times 20$

I % = I x 20

Précision de la méthode = $\pm 0,1 \%$ pour la somme I + SiO_2

TITANE.

1/ - Principe.

On colorimètre le complexe jaune du titane en présence d'eau oxygénée. S'il y a trop de chrome une séparation préalable est nécessaire.

2/ - Réactifs.

Ammoniaque 1/2

Acide nitrique 1/4

Réactif du titane

Acide nitrique R.P. 200 ml

Acide phosphorique R.P. 200 ml

Eau oxygénée au 1/2 200 ml

Eau distillée q.s.p. 1 litre

Gamme étalon de titane 400 mg/l

Faire une fusion au bisulfate de sodium, en creuset de platine de 100 mg de TiO_2 , reprendre par de l'acide sulfurique 1/2 et porter à 250 ml en fiole jaugée.

3/ - Mode opératoire.

Echantillons chromifères.

Dissoudre le précipité des hydroxydes (cf. dosage du calcium) par de l'acide nitrique. Le volume de la solution doit être inférieur à 50 ml. Mettre en fiole jaugée de 100 ml, porter au volume avec le réactif du titane, colorimétrer à $4100 \overset{\circ}{\text{Å}}$, en cuves de 4 cm, sensibilité 3.

On développe également la coloration sur une gamme étalon de titane 0 - 10 - 20 - 30 - 40 - 50 mg/l Ti.

Echantillons non chromifères.

Pipeter 25 ml de solution perchlorique en fiole de 50 ml, porter au volume avec le réactif du titane. Colorimétrer comme dans le cas précédent. La gamme étalon est également de 0 à 50 mg/l Ti.

4/ - Calcul.

Colorimétrie n mg/l

Poids attaqué 2500 mg

$$\text{TiO}_2 = n \times 0,0333$$

Poids attaqué 5000 mg

$$\text{TiO}_2 = n \times 0,0167$$

Précision de la méthode $\pm 0,02 \%$

-:-:-:-:-:-:-:-

BIBLIOGRAPHIE

H. BENNET & W.G. HAWLEY - 1965 -

Methods of silicate Analysis
Academic Press London and New York

G. CHARLOT - 1964 -

Les méthodes de la Chimie Analytique - Analyse quantitative
minérale.
Masson - Paris

G. CHARLOT - 1964 -

Colorimétrie. - Masson. Paris.

H. GRILLOT - 1957 -

Analyse chimique des roches et des eaux.
Mémoire - B.R.G.M., n° 20, Paris.

H. GRILLOT, J. BEGUINOT - M. BOUCETTA, C. ROUQUETTE - A. SIMA - 1964 -

Méthode d'analyse quantitative appliquée aux roches et aux
prélèvements de la prospection géochimique.
Mémoire B.R.G.M., n° 30, Paris.

A.W. GROWES - 1951 -

Silicate analysis.
G. Allen and Unwin Ltd - London.

J. LAUNAY - 1966 -

Méthodes d'études et d'analyses chimiques des sédiments marins
Rapport inédit ORSTOM - Nouméa.

J. MORET - 1965 -

Contribution à l'analyse des latérites nickélicifères et à
l'analyse du mélange Fe-Ni-Co-Al-Cr-Mn-Si-Mg-Ca
Fondation C.E.R.G.A. - rapport inédit.

M. PINTA - 1962 -

Recherches et dosages des éléments traces.
Dunod - Paris.

J.J. TRESCASES - 1965 -

Méthodes d'analyse des eaux drainant les massifs de péridotites
de Nouvelle-Calédonie.

Rapport inédit - ORSTOM - Nouméa.

G. VALENCE & S. MARQUES - 1967 -

Les latérites de Nouvelle-Calédonie - Méthode rapide de dosage
des principaux éléments.

Chimie analytique - vol. 49, n° 5, p. 275-286

I.A. VOINOVITCH - J. DEBRAS-GUEDON - J. LOUVRIER - 1962

L'analyse des silicates.

Hermann - Paris.