

DÉTERMINATION DES RAPPORTS SILICE/ALUMINE
ET SILICE/HYDROXYDES DES SOLS

Méthodes analytiques utilisées pour le dosage de Si, Al et Fe
et accessoirement de Ti, P et Mn

par

P. SÉGALEN

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION	87
II. DÉTERMINATION DES RAPPORTS Sa ET Saf	88
1° Attaque du sol ou de l'argile	88
2° Dosage de la Silice	89
3° Dosage de l'Aluminium	91
4° Dosage du Fer	96
III. DÉTERMINATIONS ACCESSOIRES	97
Dosage de l'Acide phosphorique	97
Dosage du Manganèse et du Titane	101
IV. BIBLIOGRAPHIE	102

I. INTRODUCTION

L'emploi des rapports Silice/Alumine (Sa) et Silice/Hydroxydes (Saf) a été préconisé par de nombreux auteurs pour donner une bonne idée du degré de latéritisation des sols tropicaux. HARDY (2), BAYENS (1), MARTIN et DOYNE (4), pour n'en citer que quelques-uns, en font un assez large usage. Récemment KELLOGG (3) place ces rapports en tête des critères servant à établir si l'on est en présence d'un latosol ou non.

La manière dont le sol, ou la fraction colloïdale du sol, sont attaqués, présente une certaine importance. Certains procèdent par fusion alcaline. Ceci a pour résultat d'ajouter le quartz à la silice des silicates. Les résultats sont alors extrêmement variables et, à notre sens, ne présentent guère d'intérêt. Il semble préférable d'utiliser un réactif n'attaquant pas le quartz

25 FEV. 1972

O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

n° 5246

et, dans une certaine mesure, les minéraux non altérés du sol. C'est pourquoi, le réactif triacide tel qu'il est préconisé pour le sol total par HARDY, BAYENS et d'autres, ou la variante de GROVES (6) pour l'argile, semble de beaucoup le meilleur.

Il n'entre pas dans nos intentions de discuter dans cet article du bien-fondé de ces méthodes, qui, comme toutes celles concernant les sols, sont toujours sujettes à critique et n'offrent qu'une valeur comparative. Nous voulons présenter ici quelques techniques analytiques permettant d'obtenir plus rapidement les résultats cherchés. Dans la plupart des traités classiques (5 à 9), la silice est dosée gravimétriquement; l'alumine s'obtient par différence après précipitation de $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$ et P_2O_5 et dosage de Fe, Ti et P.

Toutes ces méthodes sont particulièrement longues et même ennuyeuses. Nous avons cherché à gagner du temps sans toutefois sacrifier la précision. Dans une première partie, nous présenterons les dosages de Si, Al et Fe permettant de calculer les valeurs de Sa et Saf. Dans une deuxième partie, les techniques permettant d'obtenir rapidement les valeurs de Ti, P, Mn, si on le désire.

II. DÉTERMINATION DES RAPPORTS Sa ET Saf

1. ATTAQUE DU SOL OU DE L'ARGILE

Peu de chose est changé aux techniques exposées déjà maintes fois par de nombreux auteurs (1).

a. *Attaque du sol.*

1 gr de sol broyé finement au mortier d'agate est placé dans une capsule de silice ou de porcelaine à fond plat de 5 cm de diamètre et recouvert de 30 cc de réactif triacide (SO_4H_2 4p, ClH 2p, NO_3H 1p.). On chauffe lentement au bain de sable jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses, puis énergiquement jusqu'à cessation de vapeurs sulfuriques. On répète l'opération avec 20 cc de réactif. Le résidu est repris avec de l'acide nitrique au 1/4. On laisse au contact quelques minutes, puis on verse sur filtre et lave à l'acide nitrique au 1/10 jusqu'à disparition de la réaction du fer au sulfocyanure de la liqueur filtrée. On termine par un lavage à l'eau chaude et amène à 500 cc dans un ballon jaugé.

Sur le filtre on aura le résidu inattaqué et la silice des silicates; dans le ballon on dosera Al et Fe par volumétrie, et si on le désire Ti, P et Mn par colorimétrie.

b. *Attaque de l'argile.*

On peut également déterminer Sa et Saf sur la fraction argile. Certains auteurs opèrent sur la fraction inférieure à 2μ , d'autres sur celle inférieure

à 1μ ; le réactif d'attaque pourra alors être plus dilué et l'attaque se faire dans un bécher.

2. DOSAGE DE LA SILICE

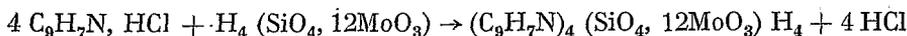
Le produit restant sur le filtre comprend le résidu non attaqué et la silice provenant de la décomposition des silicates. L'entonnoir avec le filtre est placé sur un support et on verse par petites fractions de la soude à 2 % tiède, le liquide filtrant est recueilli dans une fiole jaugée de 250 cc. La silice est entièrement dissoute après le passage de 150 cc de solution. On complète à 250 cc avec de la soude à 2 %. On agite par retournement pour homogénéiser la solution. On effectue simultanément un « à blanc » avec un entonnoir et une fiole, de la même façon, de manière à tenir compte de la silice qui peut provenir de l'attaque de la verrerie.

La silice peut être dosée gravimétriquement après insolubilisation suivant la méthode habituelle exposée dans tous les traités classiques. On peut effectuer aussi un dosage volumétrique.

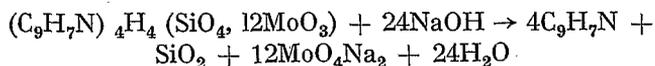
L'acide silico-molybdique peut former avec un certain nombre de bases telles que l'urotropine, l'oxine, la quinoléine, des complexes insolubles. DUVAL (11) forme un complexe avec l'urotropine et dose volumétriquement la base. BRABSON et AL. (10) forment un complexe avec l'oxine et dosent la silice gravimétriquement. WILSON (13) précipite le complexe silico-molybdo-quinoléinique qui permet de doser volumétriquement la silice. C'est cette méthode que nous avons appliquée au dosage de la silice provenant de l'attaque du sol. Elle est aussi précise que la méthode gravimétrique, et de plus, beaucoup plus rapide. Elle exige que tous les détails en soient bien respectés.

Principe de la méthode.

L'extrait sodique est versé dans de l'acide chlorhydrique concentré. Le pH est amené aux environs de 1,5 avec de la soude pure, du molybdate est ajouté pour fournir l'acide silico-molybdique (MILTON (12)), puis le milieu est fortement acidifié et la quinoléine ajoutée. Si l'acidité n'est pas suffisante, il y a contamination par un complexe quinoléine-molybdique blanc. Le complexe silico-molybdo-quinoléinique précipite :



Le précipité est filtré, lavé et dissout dans une solution de soude N. La quinoléine est une base trop faible, la silice un acide trop faible pour intervenir. La soude se combine quantitativement à l'acide molybdique.



L'excès de soude est titré avec un acide N/2.

En théorie 1 molécule de soude correspond à 1/24 molécule de silice soit 2,5025 gr. En pratique l'équivalent est 2,513.

Réactifs et matériel.

1° Solution de quinoléine à 2 %. — Utiliser de la quinoléine pure (Pt. Eb. 230° — 240°). Prendre environ 800 cc d'eau chaude acidifiée avec 25 cc d'acide chlorhydrique pur. Y verser 20cc de quinoléine en agitant énergiquement ; la base se dissout très rapidement. S'il y a un résidu huileux, introduire un peu de pulpe de papier, agiter et filtrer. Compléter à 1.000 cc avec de l'eau.

2° Molybdate d'ammonium à 10 %.

3° Bleu de Thymol. — 0,4 gr de colorant sont dissous dans 200 cc d'alcool éthylique pur ; ajouter 8,6 cc de NaOH N/10. Diluer à 1.000 cc avec de l'eau.

4° Indicateur mixte. — Rouge de crésol. Bleu de thymol. Écraser dans un mortier 0,1 gr de rouge de crésol avec 5,3 cc de NaOH 0,1 N. Diluer à 100 cc avec de l'eau. Dissoudre 0,1 gr de bleu de thymol dans 20 cc d'alcool. Ajouter 2,1 cc de soude 0,1 N diluer à 100 cc avec de l'eau. Mélanger les deux solutions.

5° Acide acétique au 1/3.

6° a) Acide chlorhydrique concentré.

b) » » au 1/2.

c) » » au 1/10.

7° Solution titrée de HCl N/2.

8° » » NaOH N.

Creuset filtrant en verre fritté. Trompe à eau. Pulpe de papier.

Erlenmeyers de 500 cc.

Bain-marie.

Mode opératoire.

Un volume connu de la solution de silicate de soude (25 cc sur 250 cc constituent une prise convenable) est introduit dans un erlenmeyer de 500 cc contenant 20 cc d'HCl pur (6a). Éviter d'en verser sur les parois de l'erlenmeyer. Agiter. Le récipient est porté sur un réchaud jusqu'à 80°-90° (pas d'ébullition). On refroidit rapidement et dilue à 150 cc.

Verser quelques gouttes de Bleu de Thymol (3). Introduire environ 3 gr de pastilles de soude. Continuer d'en ajouter jusqu'à ce que la coloration passe du rose au bleu.

Neutraliser avec de l'acide chlorhydrique concentré (6a) versé goutte à goutte à la pipette (jusqu'à début de teinte rose), puis verser dans l'ordre :

8 cc Acide chlorhydrique (6c),

5 cc Acide acétique (5),

10 cc Molybdate d'ammonium (2).

Agiter pendant 1 minute puis porter au bain-marie bouillant pendant 10 à 12 minutes. Le contenu de l'erlenmeyer doit-être à 80°-90°, de manière à former l'acide silico-molybdique.

Retirer du bain-marie ; ajouter 40 cc d'HCl (6b), puis rapidement à la burette 65 cc de réactif à la quinoléine (1). Agiter vigoureusement. Reporter au bain-marie 5 minutes. Le précipité qui s'est formé doit se rassembler au fond de l'erlenmeyer très rapidement. Si ce n'est pas le cas, ou si le précipité est blanchâtre, (cf. plus haut) le dosage est à refaire.

Refroidir le récipient dans un courant d'eau froide. Adapter à la trompe à vide le creuset de verre fritté recouvert de pulpe de papier. Décanter le liquide surnageant, puis introduire le précipité dans le creuset. Ne commencer le précipité à l'eau froide (environ 100 cc) que lorsque la quasi-totalité du précipité est dans le creuset. Faire passer le précipité dans l'erlenmeyer où a été faite la précipitation, laver le creuset, ajouter quelques gouttes d'indicateur mixte 4).

Puis 20 ou 30 cc de NaOH N ; bien agiter de manière à faire disparaître toute trace jaune. Neutraliser l'excès de soude avec l'acide N/2. La couleur passe du bleu au rose puis au jaune.

On aura eu soin de prélever 25 cc sur la fiole témoin et d'effectuer un dosage de silice sur cette prise (on obtient généralement un précipité assez léger qui nécessite 0,3 à 0,4 cc de NaOH N). On retranchera la valeur du témoin de celle de chacune des déterminations.

La teneur en silice pour un essai est :

$$\text{SiO}_2 \text{ g.} = (\text{Nx} - \text{No}) \times 0,002513.$$

Où No = témoin.

Nx = essai.

3. DOSAGE DE L'ALUMINIUM

Généralités.

La littérature concernant le dosage de l'aluminium est parmi les plus vastes. Il ne saurait être question de présenter un résumé bibliographique complet de la question ; mais donner une idée des principes des méthodes utilisées. Toutes les difficultés rencontrées proviennent de la présence d'un certain nombre d'ions gênant tels que Fe, Ti, P, Ca, etc...

Trois grands groupes de méthodes sont possibles.

A. LES MÉTHODES GRAVIMÉTRIQUES.

a) *Séparation à la soude.* — La solution contenant Al^{+++} est traitée par une solution de soude qui précipite le fer et laisse l'alumine en solution. Il est assez probable qu'un peu d'aluminate de chaux insoluble est retenu avec l'hydroxyde de fer. L'alumine est alors dosée à l'état de Al_2O_3 ou $\text{PO}_4 \text{ Al}$.

b) *Précipitation du phosphate d'alumine en milieu réducteur en présence d'hyposulfite de sodium.* — Le précipité est presque toujours contaminé par un peu de phosphate de fer.

B. LES MÉTHODES COLORIMÉTRIQUES.

Sont rapides mais ne sont généralement utilisables qu'en l'absence d'ion

Fe⁺⁺. De plus elles ne sont pratiques que si on veut doser des quantités très faibles d'alumine (0,05 mg par 50 cc de solution, alors que dans le cas envisagé il s'agit très souvent de 25 mg par 50 cc). Ce que l'on gagne en rapidité est perdu en précision. ROBERTSON (27) a réussi à opérer en présence de fer, grâce à l'addition d'acide thioglycolique ou de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Les colorants les plus utilisés sont l'alizarine sulfonate de sodium, l'hématoxiline, le ferron, l'oxine en solution chloroformique.

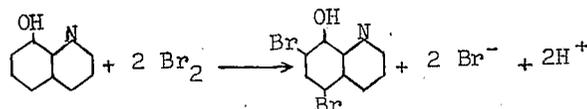
C. LES MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES.

Permettent d'opérer avec des quantités assez fortes d'alumine. Elles sont basées sur l'emploi d'oxine (8-hydroxyquinoléine). Le principe du dosage est le suivant :

L'aluminium donne avec l'oxine un précipité d'oxinate d'aluminium.



Cet oxinate est dissout dans un acide et l'oxine dosée par bromatométrie.



Le brome est fourni par un mélange de bromure et de bromate de potassium. $5 \text{BrK} + \text{BrO}_3\text{K} + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{ClK}$. L'excès de brome est dosé par iodométrie.

Différents auteurs ont étudié le dosage de l'alumine par ce réactif. Les premiers en date sont HAHN (19) et BERG (15). Depuis la littérature s'est particulièrement enrichie. Trois groupes de méthodes sont possibles.

1) Dosage de l'aluminium après séparation du fer.

a. Séparation du fer par l'hydrogène sulfuré. — GADEAU (17), TAYLOR-AUSTIN (28), HASLAM (20) précipitent le sulfure de fer par passage d'un courant de H₂S dans une solution tartrique ammoniacale. Dans la liqueur filtrée l'alumine est précipitée par l'oxine. Cette méthode ne sépare pas le titane.

b. Séparation par le kupferron. — HART (21) sépare le fer et l'aluminium à l'état de phosphates et précipite le fer par le kupferron ; JUNG (18) sépare le fer par l'hydrogène sulfuré et le titane par le kupferron.

2) Dosage de l'aluminium sans séparation du fer.

a. On peut précipiter ensemble Fe, Ti et Al par l'oxine et doser à part Ti et Fe. Ce procédé est utilisé par KAMPF (22).

b. Le fer est complexé par du cyanure de potassium, passe à l'état de

ferrocyanure de potassium et n'intervient plus dans la suite du dosage. BOX (16) dose ensuite Al et Ti. PIGGOTT (26) propose une méthode pour doser Al seul.

c. Le fer est complexé avec de l'O-phénanthroline ou de l' $\alpha\alpha'$ -dipyridile. KOENIG (23) effectue au préalable une séparation partielle à la soude. LYNAM et NICHOLSON (24) ne séparent pas le fer.

3) Séparation de l'alumine.

BAYLEY (14) propose de séparer l'alumine à l'état de benzoate. MILNER et TOWNEND (25) séparent ainsi l'alumine dans certains laitons et bronzes. C'est la méthode proposée par ces derniers auteurs que nous retiendrons ici avec quelques modifications.

Principe du dosage.

1) A la solution neutre contenant l'alumine et les autres ions provenant de l'attaque triacide on ajoute :

— une solution tampon de manière à stabiliser le pH aux environs de 4,2 ;

— un réducteur (chlorhydrate d'hydroxylamine) pour faire passer le fer de l'état ferrique à l'état ferreux ;

— du benzoate de sodium pour précipiter l'alumine.

De cette manière le benzoate d'alumine précipite. Si le pH est trop bas, on obtient de l'acide benzoïque ; s'il est trop élevé, de l'alumine. A pH 4,2 l'oxyde de titane précipite avant l'addition de benzoate mais n'étant pas soluble dans le tartrate ammoniacal ne gênera pas. Les autres ions Ca, Mg, Mn, P ne gênent pas.

2) Le benzoate d'aluminium est filtré et dissout dans une solution ammoniacale de tartrate d'ammonium. Un peu de cyanure de potassium est ajouté pour complexer le peu de fer qui a pu être entraîné avec le benzoate, on ramène le pH aux environs de 5 et précipite l'oxinate d'aluminium.

3) L'oxinate d'aluminium est filtré, dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et l'oxine dosée par bromatométrie.

Réactifs et matériel.

1) a. Acide chlorhydrique concentré.

b. » » au 1/5.

2) Ammoniaque au 1/2.

3) Solution tamponnée à pH 4,2. — Acétate de sodium 15 gr, acide chlorhydrique N 128 cc. Amener à 250 cc avec de l'eau distillée, ajouter quelques gouttes de vert de bromo-crésol et amener à teinte verte avec de la soude N.

4) Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5 % dans l'eau.

- 5) a. Benzoate de sodium à 10 %.
 b. » » » 1 %.
- 6) Solution tartrique ammoniacale. — Acide tartrique 25 gr, ammoniaque concentré 120 cc. Amener à 1.000 cc avec eau distillée.
- 7) Acide acétique au 1/3.
- 8) Solution à pH 5,6. — Acétate d'ammonium 150 gr, acide acétique 30 cc. Amener à 1.500 cc avec eau distillée.
- 9) Solution de lavage. Solution 8 à diluer 10 fois.
- 10) Solution d'oxine à 2 %. — Oxine 5 gr. Acide acétique 15 cc. Agiter avec une baguette de verre jusqu'à dissolution complète. Amener à 250 cc avec de l'eau.
- 11) Solution de bromate de potassium N/10. — Dissoudre dans l'eau : bromate de potassium 2,7840 gr, bromure de potassium 15 gr. Amener à 1.000 cc.
- 12) Solution hyposulfite de sodium N/10 dans l'eau. — Dissoudre environ 25 gr de sel et amener à 1.000 cc. Cette solution devra être titrée par une méthode connue (permanganate ou oxine).
- 13) Solution d'iode de potassium à 15 %.
- 14) Empois d'amidon. — Quelques cc d'eau bouillante sont versés sur 0,5 gr d'amidon ; bien remuer et compléter à 100 cc avec de l'eau bouillante.
- 15) Cyanure de potassium solide.

Les filtrations sont effectuées avec des creusets filtrants fabriqués par la maison « Le Pyrex » (n° 17.101).

La pulpe de papier peut être obtenue en déchiquetant aussi finement que possible du papier filtre sans cendres. On l'introduit dans un récipient et on l'imbibe d'eau. On agite vigoureusement 15 minutes environ. Le produit est alors prêt à l'usage. On l'introduit dans le creuset avec une baguette et on aspire à la trompe en tassant la pulpe de manière à bien couvrir le fond du creuset.

Mode opératoire.

La solution acide contenant l'alumine (ainsi que Fe, Ti, P, Ca, Mg, etc.) est neutralisée par l'ammoniaque (2) jusqu'à apparition d'un précipité permanent. On le redissout avec le minimum d'acide chlorhydrique (1b). On ajoute alors dans l'ordre :

70 cc de la solution tampon (3),

10 cc de chlorhydrate d'hydroxylamine (4).

On porte à l'ébullition 1 minute, retire du feu et ajoute d'un seul coup 20 cc de benzoate (5a). Le benzoate d'aluminium précipite. On laisse le bécher au coin du feu pendant 15 minutes. Le précipité se rassemble en gros flocons blancs. On retire du feu et laisse refroidir.

Filtrer sur creuset de verre muni de pulpe de papier, et relier à une bonne trompe à eau. Laver le précipité avec du benzoate dilué (5b) et chaud.

Retirer le précipité du creuset avec son papier, et l'introduire dans un

bécher de 250 cc. Bien rincer les bords du creuset et enlever les particules adhérentes avec un agitateur à bout de caoutchouc ; les eaux de lavage sont ajoutées au précipité.

Ajouter 50 cc de tartrate (6). Porter à ébullition ; le benzoate se dissout, retirer du feu et ajouter environ 1 gr de cyanure (14). Continuer à chauffer quelques instants, retirer du feu et laisser refroidir.

Lorsque le bécher est tiède, mettre quelques gouttes de rouge de méthyle et amener à teinte rose avec de l'acide acétique (7) ; ajouter 20 cc de solution tampon (8). Chauffer à 60° environ et introduire lentement et en agitant 20 cc d'oxine (9). Le précipité d'oxinate d'aluminium se forme instantanément. Laisser refroidir et déposer le précipité.

Filtrer le précipité d'oxinate d'alumine sur pulpe de papier à la trompe. Laver avec une solution de lavage (9) jusqu'à ce que le liquide filtrant soit incolore (vérifier l'absence d'oxine avec une goutte de sel ferrique).

Enlever le précipité et son papier, le replacer dans le bécher ayant servi à la précipitation. Laver les bords du creuset. Ajouter 10 cc HCl (1a). Chauffer, le précipité se dissout.

Ajouter quelques gouttes de rouge de méthyle et introduire à la burette la solution de bromate de potassium (11) jusqu'à ce que la coloration vire au jaune vif (la solution passe rapidement à l'orangé ; pour s'assurer qu'on n'a pas atteint le jaune, ajouter de temps à autre 1 ou 2 gouttes de rouge de méthyle).

Lorsque la coloration jaune est atteinte, ajouter 10 cc d'iode de potassium (13), quelques gouttes d'empois d'amidon (14). La solution bleue est décolorée par l'hyposulfite (12). Retrancher le nombre de cc d'hyposulfite (calculés en N/10), qui doit être de 1 à 2 cc, de celui du bromate. Le nombre de milligrammes d'alumine dans la prise est :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ mg} = 0,4245.$$

$$1 \text{ cc BrO}_3\text{K N/10} \text{ correspond à } 0,4245 \text{ mg d'Al}_2\text{O}_3.$$

Résultats obtenus.

Une solution témoin a été préparée en dissolvant environ 8,9 gr d'alun d'ammonium dans 1.000 cc d'eau. La teneur en Al_2O_3 a été déterminée par oxinométrie.

1 cc contient 1,046 mg d' Al_2O_3 .

L'alumine a été dosée dans des solutions où des dosés connues de fer ont été ajoutées.

	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3 retrouvé	Ecart
mg	5,23	5	5,28	+ 0,05
	10,46	10	10,48	+ 0,02

Des quantités variables de titane ont été ajoutées à des solutions d'alumine contenant également du fer.

	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3 retrouvé	Ecart
mg	10,46	10	1	10,48	+ 0,02
	10,46	10	2	10,47	+ 0,01
	10,46	10	3	10,50	+ 0,04

Une solution synthétique correspondant à celle obtenue après attaque de 1gr de sol par le réactif triacide a été essayée, correspondant à une prise de 50 cc sur 500 cc.

La composition du sol a été fixée comme suit :

Al_2O_3	20 %
P_2O_5	0,5 %
Fe_2O_3	20 %
CaO	1 %
TiO_2	2 %
MgO	1 %
MnO	0,5 %

La prise considérée contenait :

Al_2O_3	10,46 mg
Fe_2O_3	10 »
TiO_2	1 »
MnO	0,5 »
P_2O_5	0,2 »
CaO	0,5 »
MgO	0,5 »

On a retrouvé 10,48 mg Al_2O_3 .

4. DOSAGE DU FER

Le dosage du fer est classique tant par volumétrie que colorimétrie. Les quantités de fer présentes dans la solution sont souvent trop fortes pour que la colorimétrie soit possible. Il est préférable alors d'utiliser la méthode de ZIMMERMAN-REINHARD (8-9).

Réactifs nécessaires.

1° Chlorure stanneux. — 2,5 gr de $Sn Cl_2$ sont dissous dans 10 cc HCl concentré. On dilue à 100 cc dans un vase de Mariotte. On recouvre la surface d'une couche d'huile de vaseline pour empêcher toute oxydation.

2° Solution phospho-manganeuse :

25 gr de $SO_4 Mn, H_2O$,
69 cc $PO_4 H_3$ concentré,
75 cc $SO_4 H_2$ »

3° Solution saturée de chlorure mercurique.

4° Permanganate de potassium : N/10.

Mode opératoire.

50 ou 100 cc de solution sont portés à l'ébullition avec 20 cc HCl concentré. On fait tomber goutte à goutte le chlorure stanneux (1) jusqu'à décoloration complète. On dilue fortement (à 500 cc) et on ajoute 10 cc de chlorure mercurique (3) puis 8 cc de solution phospho-manganeuse (2).

On titre le fer ferreux au permanganate.

1 cc N/10 correspond à 7,984 mg de Fe_2O_3 .

III. DÉTERMINATIONS ACCESSOIRES**1. DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE**

Les méthodes de dosage de l'acide phosphorique sont particulièrement nombreuses. On peut doser cet acide par gravimétrie, volumétrie ou colorimétrie. La plupart des méthodes font intervenir le molybdate d'ammonium.

Les quantités de P_2O_5 du sol étant faibles, il est préférable de s'adresser à une méthode colorimétrique. Parmi les méthodes possibles, nous avons choisi la méthode au métavanadate d'ammonium.

En ajoutant à une solution contenant de l'acide phosphorique du métavanadate et du molybdate d'ammonium, il se développe une coloration jaune de phospho-vanado-molybdate d'ammonium. L'intensité de la coloration peut être estimée à l'aide d'un colorimètre.

Cette réaction a été utilisée par MISSON (30) puis par MURRAY et ASHLEY (31), FLEURY et LECLERC (29), dans des minerais, coques, aciers, liquides biologiques, etc...

Étude du dosage.

A chacune des prises contenant des quantités connues de P_2O_5 (de 0,1 à 1,5 mg) on ajoute 10cc de molybdate d'ammonium à 10 % puis 10cc solution de métavanadate d'ammonium préparée comme suit :

2 gr de métavanadate sont dissous dans 500cc d'eau chaude. On ajoute 20cc de NO_3H 6N et dilué à 1000 cc avec de l'eau distillée. La solution d'abord orangée devient jaune très pâle. La colorimétrie est effectuée au bout de 15 minutes. Un écran violet est employé. On note les déviations du colorimètre (*).

Dosage dans l'eau pure.

Les déviations sont portées en ordonnées, les concentrations en abscisses. La courbe obtenue est très faiblement inclinée sur l'axe des abscisses. La valeur du témoin est très élevée par rapport à celles obtenues pour les quantités de P_2O_5 .

(*) Le colorimètre employé est le photolorimètre P. MEUNIER.

Il n'est donc pas possible de doser P_2O_5 de cette manière.

L'addition d'acide nitrique permet d'obtenir un dosage très correct de P_2O_5 . Pour rechercher la meilleure concentration en acide nitrique, nous avons ajouté des quantités croissantes de NO_3H à des solutions renfermant 0,5 mg de P_2O_5 . Nous avons obtenu la courbe suivante (fig. 2).

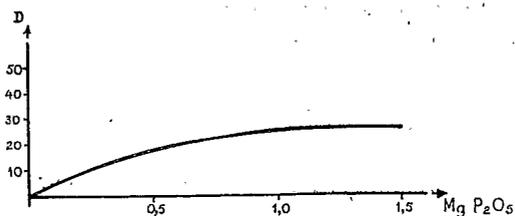


Fig. 1

FIG. 1. — Colorimétrie de l'acide phosphorique en milieu aqueux. D : division du tambour du photolorimètre P. MEUNIER.

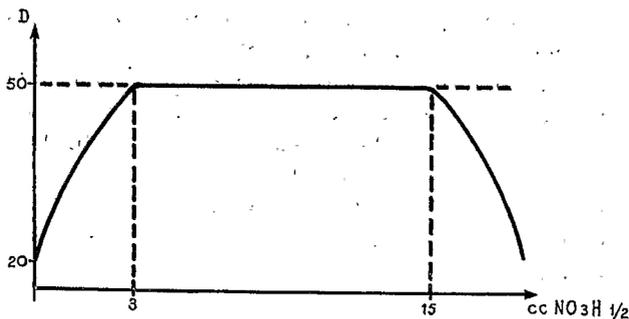


FIG. 2. — Étude de la concentration optimum en acide nitrique pour la colorimétrie de l'acide phosphorique (0,5 mg).

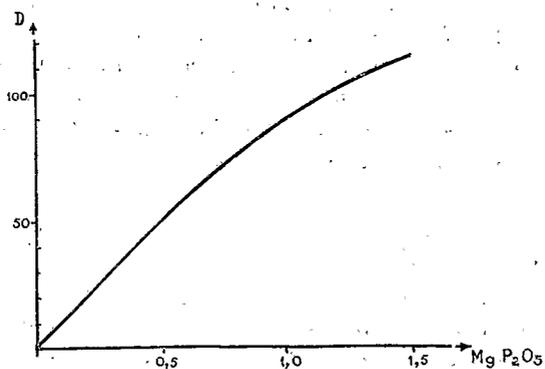


Fig. 3

FIG. 3. — Courbe obtenue pour le dosage de l'acide phosphorique en présence de 5 cc d'acide nitrique au $\frac{1}{2}$.

Ce qui montre que la déviation est constante entre 3 et 15cc d' NO_3H 1/2 pour 50cc.

La courbe d'étalonnage a donc été établie de la manière suivante.

Dans une fiole jaugée de 50cc on ajoute : la solution de P_2O_5 dans l'eau, 5cc de NO_3H 1/2, 10cc de molybdate d'ammonium, 10cc de métavanadate

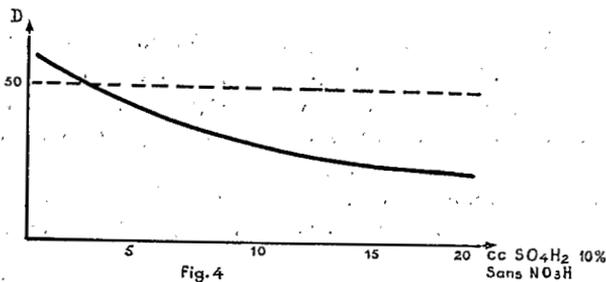


FIG. 4. — En trait plein : déviation du colorimètre pour 0,5 mg de P_2O_5 sans acide nitrique avec des quantités croissantes d'acide sulfurique. — En pointillé : déviation du colorimètre pour 0,5 mg de P_2O_5 en milieu nitrique.

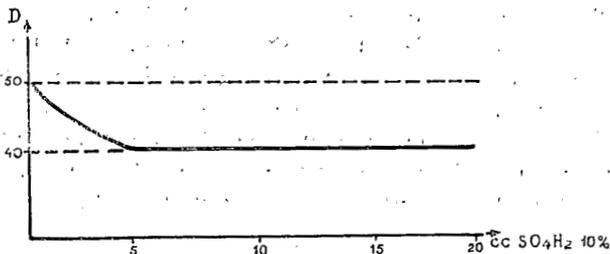


FIG. 5. — En trait plein : déviation du colorimètre pour 0,5 mg de P_2O_5 avec 5 cc d'acide nitrique au 1/2 en présence de quantités croissantes d'acide sulfurique. — En pointillé : déviation du colorimètre pour 0,5 mg de P_2O_5 en milieu nitrique.

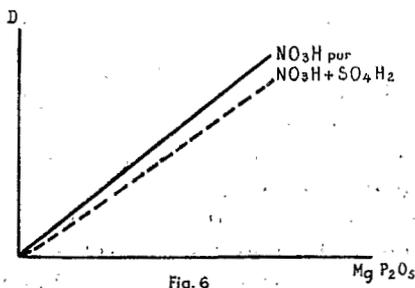


FIG. 6. — Comparaison des courbes obtenues pour le dosage de P_2O_5 en milieu nitrique (trait plein) et nitro-sulfurique (pointillé).

d'ammonium. On complète à 50cc, agite et effectue la colorimétrie ; au bout de 10 minutes on obtient la courbe ci-dessus (fig. 3).

En milieu chlorhydrique, les résultats obtenus sont trop variables pour que cet acide puisse être retenu. L'addition de quantités connues d'acide chlorhydrique à une solution contenant un poids connu de P_2O_5 et 5cc NO_3H 1/2 donne des résultats très irréguliers. Il faut donc éviter la présence d'HCl.

En milieu sulfurique pur il n'y a pas de stabilisation de la couleur dans un intervalle de concentration en SO_4H_2 acceptable (fig. 4).

Si on ajoute des quantités croissantes de SO_4H_2 à une solution phosphatée nitrique, on constate que la déviation est plus faible pour l'acide nitrique pur, mais qu'elle se stabilise très vite (fig. 5).

Une courbe d'étalonnage a été établie avec 5cc de NO_3H 1/2 et 10cc SO_4H_2 10 %. Elle est légèrement décalée par rapport à celle de NO_3H pur (fig. 6).

Étude des éléments gênants.

Ils sont au nombre de trois : la silice, le fer, la matière organique.

a) *Le fer et la silice.* — Les solutions phosphatées contenant du fer se décolorent très souvent lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique. Mais il n'en est pas toujours ainsi et la solution peut rester jaune après addition de NO_3H . (Nous avons vérifié qu'en ajoutant des doses croissantes de Fe_2O_3 à une solution phosphatée nitrique, la courbe obtenue est légèrement décalée par rapport à l'étalon). On fait disparaître la coloration jaune par addition d'une solution de fluorure de sodium saturée. Les traces de silice qui pourraient donner une coloration jaune avec le molybdate sont complexées en même temps.

b) Si la solution reste colorée après l'addition de fluorure c'est qu'il y a un peu de *matière organique*. Ajouter alors 1 goutte d'une solution de permanganate à 1 %. Chauffer. Détruire l'excès de permanganate avec de l'acide oxalique N/10, ou quelques gouttes d'eau oxygénée à 20 volumes.

Mode opératoire.

Dans une fiole de 50cc introduire : 10 à 15cc de solution, 5cc de NO_3H 1/2, 3cc de fluorure de sodium saturé. Agiter. Si la solution reste colorée, ajouter 1 goutte MnO_4K saturé, chauffer légèrement ; détruire l'excès de permanganate avec quelques gouttes de H_2O_2 .

Ajouter : 10cc de molybdate à 10 %, 10cc de solution métavanadate.

Bien agiter, attendre 15 minutes et colorimétrer avec un filtre violet. Se reporter à la courbe d'étalonnage établie avec un phosphate pur (PO_4KH_2) 1cc = 0,1 mg P_2O_5 .

Résultats obtenus.

Sur quelques échantillons de sol, l'acide phosphorique a été dosé par volumétrie (LORENZ-SCHAEFFER) et par colorimétrie ; les résultats suivants ont été obtenus :

N° échantillon	Volumétrie P ₂ O ₅ %	Colorimétrie
C-653	1,12	1,12
C-523	0,82	0,80
372	0,62	0,62
111	0,54	0,54
213	0,525	0,53
212	0,375	0,38
521	0,29	0,30
241	0,26	0,28
43	0,18	0,18
34	0,13	0,15
323	0,07	0,08

2. DOSAGE DU MANGANÈSE ET DU TITANE

Ces deux éléments peuvent se rencontrer en quantités appréciables dans les sols, surtout ceux dérivés de roches volcaniques. Leur dosage colorimétrique est bien connu et l'action des ions gênants facile à éviter. Nous rappelons brièvement ici les modes opératoires.

a) Manganèse.

Sous l'action d'oxydants énergiques, le manganèse passe de MnO incolore à Mn₂O₇ violet.

Méthode au persulfate d'ammonium. A la solution nitrique de manganèse, qui ne doit pas contenir de chlorure, on ajoute : 5cc NO₃Ag à 0,8 %, 1 gr persulfate de potassium.

On porte à l'ébullition. La coloration violette se développe peu à peu. On colorimètre avec un filtre vert. La courbe d'étalonnage s'effectue avec SO₄Mn, H₂O.

b) Titane.

Dans un tube à essai, placer 5cc de solution, ajouter 1cc de PO₄H₃ concentré.

La coloration jaune due au fer disparaîtra. Amener à 11cc et ajouter 2 gouttes d'eau oxygénée. La coloration jaune se développe instantanément.

La courbe d'étalonnage est obtenue en dissolvant du sulfate de titane dans une solution à 2,5 % de SO₄H₂. Il est nécessaire d'en déterminer le titre par gravimétrie, le sulfate de titane étant facilement hydrolysable.

IV. BIBLIOGRAPHIE

I. SUR L'EMPLOI DES RAPPORTS Sa ET S_af.

1. BAYENS (J.), 1936. — Les sols de l'Afrique centrale. — Bruxelles, p. 181.
2. HARDY (F.) et RODRIGUES (G.), 1939. — Place du terme « latérite » dans la classification des sols. — *Soil Sci.*, 48, 378.
3. KELLOGG (C. E.), 1950. — Tropical Soils. — IV Intern. Cong. Soil. Sc. I, pp. 266-276. Groningen, Hollande.
4. MARTIN (F. J.) et DOYNE (G. C.), 1927. — Laterites and laterite Soils in Sierra Leone. — *J. Agric. Sc.*, 17, 530-547 ; 20, 135-143.

II. OUVRAGES CLASSIQUES TRAITANT DU DOSAGE DE Si, Al, Fe, T, P, Mn.

5. BERNOT (J.), 1947. — Réactifs organiques en analyse minérale. — Paris, Dunod.
6. BRUNEL (A.), 1948. — Traité pratique de chimie végétale. — Tourcoing.
7. CHARLOT (G.) et BEZIER (D.), 1945. — Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale. — Paris, Masson.
8. SCOTT (W. W.), 1939. — Standard methods of chemical analysis. — New-York, Van Nostrand.
9. TREADWELL (F. P. et W. D.), 1947. — Manuel de chimie analytique. — Paris, Dunod.

III. DOSAGE DE LA SILICE.

10. BRABSON (J. A.), et AL., 1948. — *Anal. Chém.*, 20, p. 504.
11. DUVAL (C.), 1947. — Semi-micro gravimetric and volumetric determination of silica. — *Anal. Chem. Acta.* 1, 33.
12. MILTON (R. F.), 1951. — Formation of silicomolybdate. — *Analyst*, 76, 341.
13. WILSON (H. N.), 1949. — The volumetric determination of silica. — *Analyst*, 74, 243-248.

IV. DOSAGE DE L'ALUMINE.

14. BAYLEY (W. J.), 1950. — *Chem. and Ind.*, 2, 34.
15. BERG (R.), 1927. — Bestimmung und Trennung des Aluminium. — *Z. Anal. Chem.*, 71, 369.
16. BOX (F. W.), 1946. — The determination of small amounts of Aluminium in Steel. — *Analyst*, 71, 317-319.
17. GADEAU (R.), 1935. — Dosage du Glucinium, de l'Aluminium et du Manganésium dans les métaux ferreux. — *Rev. Mét.*, 32, 398.
18. JUNG (E.), 1932. — Aluminium Bestimmung durch 8-oxyquinoline unter besonderer Berücksichtigung der chemischen Boden-Analyse. — *Z. Anal. Chem.*, 91, 188.
19. HAHN (F. L.), 1928. — Fortschritte in der analytischen Chemie der Leichtmetalle. — *Chem. Zeit.*, 50, 754.
20. HASLAM (J.), 1933. — The quantitative separation of Al from Fe. — *Analyst*, 58, 270.
21. HART (L.), 1932. — Aluminium in ash of plant material, fruit juices and similar products. — *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 15, 285.
22. KAMPF (L.), 1941. — Volumetric determination of Fe and Al in cement with oxine. — *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 13, 72.
23. KOENIG (E. W.), 1939. — Direct determination of alumina in certain silicates. — *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 11, 532.

24. LYNAM (T. R.), NICHOLSON (H.), 1948. — Determination of alumina in silica bricks by precipitation with oxine. — *Trans. Cer. Soc.*, 47, 116-119.
25. MILNER (G. W. C.) and TOWNEND (J.), 1951. — The determination of Aluminium in copper-base alloys. — *Analyst*, 76, 424-428.
26. PIGGOTT (E. C.), 1939. — A new method for determination of Aluminium in ferrous alloys. — *J.S.C.I.*, 58, 139.
27. ROBERTSON (G.), 1950. — The colorimetric determination of Aluminium in silicate materials. — *J.S.F.A.*, 59-62.
28. TAYLOR-AUSTIN (E.), 1938. — Determination of Aluminium in Cast iron. — *Analyst*, 63, 566.

V. DOSAGE DU PHOSPHORE.

29. FLEURY (P.) et LECLERC (M.), 1943. — La méthode nitrovanadomolybdique de Misson pour le dosage colorimétrique du phosphore. Son intérêt en biochimie. — *Bull. Soc. Biol.*, 4-6, 201-205.
30. MISSON (M.), 1922. — Dosage colorimétrique du phosphore dans les minerais et dans les cendres de coke. — *Ann. Chim. Anal. et Appl.*, IV, 267.
31. MURRAY (W. M.) and ASHLEY (E. Q.), 1938. — Determination of Manganese, Nickel and Phosphorus in iron and Steel. — *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 10, 1-5.