

QUATRIÈME PARTIE

MÉTHODE GÉNÉRALE D'ANALYSE

335. Lorsque, sans avoir aucune donnée sur la nature d'une substance, on se propose d'en découvrir toutes les parties constituantes et d'acquérir la preuve qu'outre les éléments mis en évidence par l'analyse, elle n'en renferme pas d'autres, il faut procéder avec méthode et suivre rigoureusement une marche systématique.

Les méthodes analytiques peuvent être nombreuses et variées dans la forme, mais elles sont toutes basées sur le même principe et présentent un caractère commun. En effet, dans tous les travaux d'analyse, on fait d'abord usage de certaines propriétés ou réactions qui permettent de diviser tous les corps existants, ou ceux que l'on considère, en classes ou en sections parfaitement tranchées. Ces propriétés sont toujours choisies de telle sorte que chacune de ces sections comprenne, autant que possible, un nombre à peu près égal de corps possédant tous au même degré les réactions qui ont servi à les grouper. Par l'application d'une autre série de caractères on établit ensuite, dans chacune de ces sections, de nouvelles divisions et subdivisions. En procédant de cette manière, on élimine toujours un certain nombre de corps dont on n'a plus à s'occuper; et, après

quelques essais généralement peu nombreux, on acquiert ainsi la certitude que les éléments du composé soumis à l'analyse appartiennent à telle ou telle section, ou à l'une de ses divisions ou subdivisions. Ce n'est qu'après être parvenu à ce résultat qu'on cherche à déterminer, d'une manière spéciale, les corps auxquels on peut avoir affaire, en se servant alors de leurs réactions particulières et de leurs caractères spécifiques.

Ce serait sans doute un travail fort pénible, exigeant beaucoup de temps et de patience, s'il fallait chercher tous les éléments connus dans toute substance proposée. Mais ce cas ne se présente jamais. Les composés chimiques définis, soit artificiels, soit naturels, ne renferment en général qu'un nombre d'éléments fort limité. La plupart d'entre eux sont formés de deux, de trois ou de quatre éléments; d'autres, en nombre bien moins considérable, en renferment cinq ou six, et il est bien rare de trouver des combinaisons ou même des mélanges contenant plus de huit ou dix éléments.

Ajoutons que toute analyse doit être précédée d'un certain nombre d'expériences préliminaires, exécutées dans un ordre déterminé, et au premier rang desquelles se placent les *essais au chalumeau*. L'analyse, par ces essais, acquiert, sur la nature de la matière soumise à l'examen, des données importantes qui indiquent les modifications à faire subir à la marche analytique, pour qu'elle convienne aux cas spéciaux. Au reste, sous ce rapport, l'examen attentif des caractères physiques, de la forme cristalline, de la couleur, de l'odeur, etc., donne souvent des renseignements précieux qu'on ne doit jamais négliger de se procurer. Il faut aussi s'habituer à prendre, pour ces recherches, le

moins de substance possible, et à en mettre toujours une certaine quantité en réserve pour des essais imprévus; 3 à 4 grammes de matière doivent suffire, dans la plupart des cas, pour toute la série des opérations d'analyse qualitative.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES AU CHALUMEAU.

336. A l'aide du chalumeau on constate immédiatement la présence ou l'absence de groupes entiers de corps, et souvent on arrive même à déterminer la plupart des métaux d'une manière aussi prompte que sûre. Ces essais ont donc une grande importance; et comme ils présentent aussi l'avantage de se faire très-rapidement et de n'exiger que quelques parcelles de matière, ils conviennent parfaitement pour toutes les études préliminaires.

Les essais au chalumeau ont aussi une utilité d'un autre genre: ils servent à contrôler les résultats obtenus par voie humide. Très-souvent on est dans les cas d'examiner au chalumeau des précipités, pour s'assurer de leur nature ou de leur pureté.

Le chalumeau le plus généralement employé dans les laboratoires consiste en un tube conique T (fig. 101), ordinairement de laiton ou de maillechort, long de 20 à 25 centimètres, et muni à son extrémité évasée d'une embouchure d'ivoire ou de corne E. L'autre extrémité pénètre à frottement dans un réservoir R, destiné à régulariser le courant d'air produit par l'insufflation et à condenser la vapeur d'eau. A ce réservoir s'adapte latéralement un tube t,

d'une longueur de 4 à 5 centimètres, terminé par un bec de platine qui s'y ajuste à frottement. Ce bec *p* est percé d'un trou du diamètre d'une aiguille très-fine.

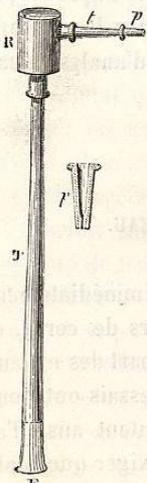


Fig. 101.

L'usage de ce petit instrument est fort simple; il faut le tenir de la main droite, placer l'extrémité *E* dans la bouche et diriger le bec devant la flamme d'une bougie ou d'une lampe à huile. Il est indispensable, pour la réussite des essais au chalumeau, de produire un jet continu et régulier. Aussi doit-on, avant toute chose, s'habituer, lorsqu'on souffle au chalumeau, à ne pas faire agir les organes de la respiration. Les joues doivent simplement faire l'office de soufflet; on remplit la bouche d'air, que l'on inspire par le nez, et l'on fait passer cet air dans le

chalumeau par la contraction des muscles des joues.

Ce jet d'air, dirigé sur la flamme, la recourbe et lui donne la forme d'un dard long et mince, dont la température extrêmement élevée est capable de fondre et de volatiliser des substances sur lesquelles la flamme livrée à elle-même n'aurait qu'une action insensible; c'est à l'action de ce dard qu'on soumet les substances à essayer. L'énorme accroissement de température produit par le chalumeau dans la flamme tient à ce que le chalumeau condense, dans un petit espace situé au centre de la flamme, la masse d'air qui la baigne extérieurement.

337. **Lampe.** --- La plupart des essais au chalumeau peu-

vent être faits à l'aide de la flamme d'une bougie. Dans certains cas cependant, lorsque l'insufflation doit être longue et que la substance à besoin d'être soumise à une température très-élevée, il est préférable de faire usage d'une lampe à huile.

La disposition la plus convenable pour une semblable lampe est celle qui a été adoptée par Berzelius. Elle se compose (fig. 102) d'une boîte à huile *a*, de tôle vernie; son extrémité postérieure s'adapte à un support vertical *ed*, sur lequel elle peut être élevée ou abaissée à volonté à l'aide d'une vis de pression *f*. Cette boîte présente à sa partie supérieure deux ouvertures circulaires munies chacune d'une anneau

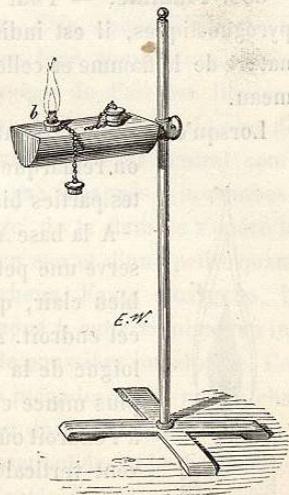


Fig. 102.

portant un écrou et destinées à recevoir un couvercle qui les ferme hermétiquement. Par l'une de ces ouvertures *c*, on verse de l'huile dans la lampe; dans l'autre, *b*, on place la mèche à l'aide d'un bec oblong.

Une lampe à alcool ordinaire doit être substituée à la lampe à huile ou à la bougie, dans tous les essais qui se font, dans un tube de verre, sur des substances dont on veut mettre en évidence les parties volatiles.

Sous l'action du chalumeau, la flamme de la lampe à alcool est incomparablement moins chaude que celle de l'huile ou de la bougie; mais, abandonnée à elle-même,

elle produit une chaleur plus intense et ne présente pas, comme ces dernières, l'inconvénient de noircir le verre.

338. **Flamme.** — Pour exécuter avec fruit les essais pyrognostiques, il est indispensable de bien connaître la nature de la flamme et celle du dard produit par le chalumeau.

Lorsqu'on examine avec attention la flamme d'une bougie, on remarque qu'elle se compose de différentes parties bien tranchées.



Fig. 103.

A la base de la flamme (fig. 103), on observe une petite portion *dd'* colorée en beau bleu clair, qui l'entoure complètement en cet endroit. A mesure que cette auréole s'éloigne de la mèche, elle devient de plus en plus mince et finit par disparaître tout à fait à l'endroit où les parois de la flamme s'élèvent verticalement. A l'intérieur, au milieu de la flamme, se trouve une partie sombre de forme conique *a*: celle-ci est entourée d'une autre portion *cc'*, dont le pouvoir éclairant est le plus considérable. Enfin, à l'extérieur de cette partie lumineuse, on aperçoit une enveloppe *beb'*, très-mince et peu éclairante, qui s'élargit sensiblement vers le sommet de la flamme. Cette enveloppe est, de toutes les parties de la flamme que nous venons de mentionner, celle dont la température est le plus élevée. C'est vers le milieu de l'enveloppe, en *bb'*, que la chaleur est le plus intense; elle diminue à mesure qu'on approche de la base ou du sommet de la flamme.

Cette constitution de la flamme s'explique aisément.

Sous l'influence de la chaleur, le corps gras entre en fusion et monte dans la mèche par l'effet de la capillarité; là, il est exposé à une chaleur suffisante pour se décomposer en hydrocarbures gazeux et en oxyde de carbone. Tandis que ces gaz tendent à s'élever, l'air atmosphérique afflue de tous côtés et détermine leur combustion. Mais, au début, cette action de l'oxygène de l'air est limitée; elle ne peut pas s'étendre jusqu'à la partie médiane de la flamme, et dès lors il se forme un noyau central sombre *a* composé uniquement de gaz échappés à la combustion. Dans la portion brillante *cc'* de la flamme s'opère la transformation de l'hydrogène en eau et d'une petite quantité de carbone en oxyde de carbone. Faute d'oxygène, la presque totalité du carbone échappe à cette combustion intérieure, et se sépare à l'état de poussière impalpable. Ces particules de carbone, rendues incandescentes par la chaleur provenant de la combustion de l'hydrogène, communiquent à la portion *cc'* cet éclat particulier qui la caractérise, et sont ensuite transportées à l'extérieur de la flamme par les gaz qui se dégagent sans interruption. Elles arrivent ainsi en contact avec l'oxygène de l'air sans cesse renouvelé, et, comme elles sont encore incandescentes, elles brûlent et se transforment en acide carbonique. C'est donc dans l'enveloppe extérieure de la flamme que la combustion est le plus complète, et que, par suite, la chaleur produite est le plus intense.

Quant à la portion inférieure, *dd'*, colorée en bleu clair, elle résulte de la combustion de l'oxyde de carbone et d'une faible quantité d'hydrogène carboné; ces gaz prennent, en effet, naissance et se dégagent dès la première influence de la chaleur.

Ces quatre portions de la flamme, si manifestes dans une bougie, peuvent également être observées, quoique avec moins de facilité, dans la flamme de la lampe à huile.

Pour les essais au chalumeau, deux parties de la flamme seulement sont utilisées, savoir : l'enveloppe extérieure pour l'*oxydation*, et la portion intérieure et brillante pour les *réductions*. Comme, à l'aide du chalumeau, on est maître d'isoler à volonté l'action de ces deux portions de la flamme, on a donné à l'enveloppe peu lumineuse les noms de *flamme extérieure* ou *flamme d'oxydation*, tandis que la partie brillante a reçu ceux de *flamme intérieure* ou *flamme de réduction*. Il importe beaucoup, dans les essais au chalumeau, de savoir produire à volonté ces deux flammes.

339. *Flamme d'oxydation*. — Pour produire un bon feu d'oxydation, il faut placer le bec du chalumeau presque au contact de la mèche et de manière à diriger un courant

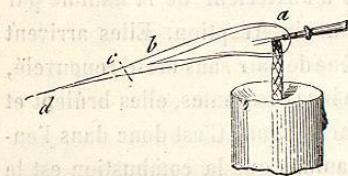


Fig. 104.

d'air dans le milieu de la flamme. On voit ainsi apparaître devant l'ouverture du bec un dard bleu *ab* (fig 104), peu lumineux, long et étroit, et qui n'est autre chose que la partie bleue inférieure de la flamme naturelle (fig. 103), dont la position relative est changée. Au lieu d'environner la flamme, elle est maintenant concentrée dans son intérieur où elle forme un petit cône. Au delà de ce cône bleu, le dard s'allonge et devient très-peu éclairant.

C'est devant la pointe extrême du dard qu'il faut chauffer la substance qu'on veut oxyder; là, en effet, la combustion étant complète et l'air atmosphérique ayant un libre accès, l'essai est bientôt saturé d'oxygène. Toutes les fois que l'oxydation n'exige pas une température très-élevée, elle se fait avec d'autant plus de facilité qu'on s'écarte davantage de l'extrémité du cône bleu.

340. *Flamme de réduction*. — On obtient cette flamme en plaçant le bec du chalumeau, non dans l'intérieur de la flamme, mais sur la paroi latérale, à une petite distance de la mèche. Par ce moyen, on donne naissance à une flamme jaune et brillante, résultat d'une combustion incomplète, et dont les parties non encore consumées sont éminemment propres à opérer des réductions.

Le dard produit dans ces circonstances est, en effet, beaucoup plus large et moins allongé (fig. 105) que celui de la flamme d'oxydation; il peut donc envelopper complètement la matière soumise à l'essai et la préserver du contact de l'oxygène de l'air; l'effet est alors le même que si on la chauffait dans une atmosphère de gaz inflammable d'une action réductrice très-puissante.

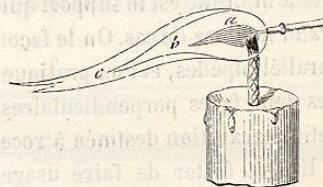


Fig. 105.

341. A l'aide du chalumeau et de la flamme d'une lampe ou d'une bougie, on peut donc, à volonté, obtenir une haute température, oxyder ou désoxyder les combinaisons métalliques.

Lorsqu'une matière doit subir une chaleur intense, il faut la soumettre de préférence à la flamme d'oxydation, en se rappelant que le point le plus chaud est en *c* (fig. 104), un peu en avant de l'extrémité du cône bleu; de *c* vers *d* la température du dard décroît, moins rapidement toutefois que de *c* vers *b*.

342. Supports. — Pour réussir dans les essais au chalumeau, il est indispensable de n'opérer que sur des quantités très-faibles de matière. Celles-ci ont naturellement besoin de reposer sur un corps solide, ou d'être fixées d'une manière quelconque.

Le *charbon de bois* de pin ou de saule, bien cuit et débité à fil droit, est le support qui convient le mieux dans un grand nombre de cas. On le façonne, avec une scie, en longs parallépipèdes, et l'on pratique à leur extrémité, sur l'une des deux faces perpendiculaires aux couches du bois, une petite excavation destinée à recevoir la matière à essai.

Il faut éviter de faire usage des sections du charbon parallèles aux couches ligneuses, car elles présentent l'inconvénient de pétiller, et les fondants s'étalent à leur surface.

Un *fil de platine* remplace le charbon dans les cas où celui-ci pourrait empêcher la réaction qu'on veut produire.

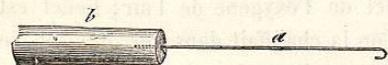


Fig. 106.

Ce fil (fig. 106) doit avoir 0,4 de millimètre de diamètre; on le coupe en morceaux de 4 à 5 centimètres de longueur, qu'on recourbe par un bout en forme de crochet; l'autre extrémité est fixée dans un bouchon de liège *b*. C'est ce crochet qui sert de

support; après l'avoir légèrement humecté, on le plonge dans le fondant (borax ou sel de phosphore) qui s'y attache et que l'on chauffe ensuite à la flamme de la lampe. On obtient de cette manière un verre transparent humecté de la substance; on expose ensuite le verre au dard du chalumeau en examinant les effets, soit du feu d'oxydation, soit du feu de réduction.

Une *lame mince de platine* est substituée au fil, lorsqu'on a pour but de fondre une substance qui ne peut être soumise à l'action réductrice du charbon.

Une *petite cuiller de platine* est très-utile pour la fusion et la désagrégation de la matière pour le bisulfate de potasse ou le salpêtre.

Enfin, une *pince à bouts de platine* (fig. 107), à l'aide de laquelle on saisit la matière à essayer, est nécessaire pour examiner la fusibilité d'une substance, ou la coloration qu'elle communique à la

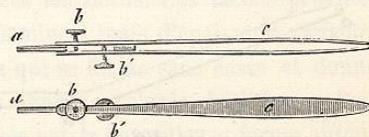


Fig. 107.

flamme bleue du chalumeau. La disposition de cette pince est telle que les serres de platine *a* s'appliquent l'une sur l'autre par l'effet de la force de ressort des lames *c*, auxquelles elles sont fixées, et s'écartent lorsque, pour saisir la pièce d'essai, on presse à la fois les deux boutons *b* et *b'*. Les deux supports de platine ne doivent jamais être employés pour les substances susceptibles de se réduire facilement à l'état métallique, ou de dégager de l'arsenic, sous l'action du chalumeau. Lorsque l'essai ne peut pas être fait sur du charbon, on emploie, pour ces sortes de

substances, de *petites coupelles* de terre de pipe ou de kaolin, qu'on place dans une excavation faite sur le charbon, et sur lesquelles on met le mélange de substance et de fondant.

343. Pour découvrir les corps volatils, on se sert de *petits tubes fermés* par un bout, dans lesquels on introduit la matière à essayer; on l'expose ainsi, soit à la flamme de la lampe à alcool, soit au dard du chalumeau, suivant le degré de chaleur qu'on veut produire. Les matières volatiles se subliment et se condensent sur les parois froides du verre.

Certains composés contiennent des substances qui ne sont pas volatiles par elles-mêmes, mais qui le deviennent par l'oxydation.

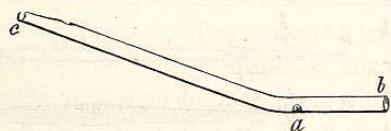


Fig. 108.

Le *grillage* des corps de cette nature se fait très-simplement dans un tube ouvert par les deux bouts. On place l'essai en *a* (fig. 108), dans la partie légèrement recourbée du tube *bc*. La branche inclinée de celui-ci détermine alors un tirage qui renouvelle constamment l'air autour de la matière.

344. La *cencre d'os*, réduite en une poudre très-fine dont on recueille les parties les plus ténues par des lévigationes, est employée (avec du plomb) pour la coupellation des métaux ou des minerais contenant de l'or ou de l'argent. La manière d'opérer est très-simple : on creuse une excavation dans le charbon, et on la remplit de cette poudre

d'os, qu'on presse légèrement sous le pilon d'agate, de façon à obtenir une surface concave parfaitement unie. On place ensuite au milieu de cette petite coupelle la matière préalablement fondue avec du plomb, et l'on expose le tout à la flamme extérieure (fig. 109). Par l'action du feu, l'essai fond : le bain métallique, recevant aussitôt le contact de l'air, devient très-brillant et se recouvre de taches lumineuses qui s'agitent à la sur-

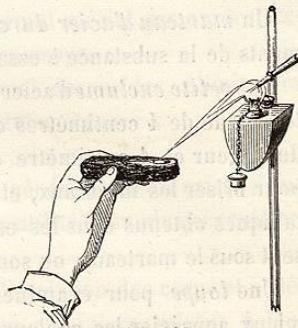


Fig. 109.

face et se précipitent vers les bords. Ces taches proviennent d'une pellicule très-mince, mais d'épaisseur variable, d'oxyde de plomb fondu qui se forme sans cesse et donne lieu au phénomène des anneaux colorés. La litharge fondue est aussitôt absorbée par la coupelle, et forme autour du métal, qui diminue et s'arrondit de plus en plus, une tache dont l'étendue augmente à mesure que l'essai avance. Il se forme en même temps, au-dessus de la coupelle, une fumée blanche, produite par la vapeur du plomb brûlant dans l'air. Enfin le départ a lieu et les métaux précieux restent sur la coupelle.

Cet essai peut se faire en quelques instants; il est si délicat, qu'il permet d'extraire du plomb du commerce des grains d'argent perceptibles à l'œil nu.

345. **Instrumentes accessoires.** — Aux objets précédemment mentionnés, il faut encore ajouter :

Un *petit mortier d'agate*, de 4 à 5 centimètres de diamètre, muni de sa molette. Il sert à réduire en poudre fine les substances dures.

Un *marteau d'acier durci*, pour détacher de petits fragments de la substance à essayer.

Une *petite enclume d'acier poli*. Elle a la forme d'un parallépipède de 4 centimètres de longueur sur 3 centimètres de largeur et 1 centimètre d'épaisseur. On en fait usage pour briser les minéraux, et pour essayer si les culots métalliques obtenus dans les essais sont malléables (s'aplatissent sous le marteau), ou sont cassants.

Une *loupe* pour examiner les globules métalliques et mieux apprécier les couleurs communiquées aux fondants par diverses substances.

Un *barreau aimanté*, pour reconnaître si le produit de l'essai contient du fer ou de l'oxyde de fer magnétique.

Un *couteau d'acier* et quelques limes de formes diverses.

346. **Réactifs.** — Les réactifs, pour les essais au chalumeau, sont toujours employés en quantité fort minime; le nombre en est d'ailleurs très-restreint.

Trois sels seulement reçoivent une application tout à fait générale, savoir : le biborate de soude, le phosphate double de soude et d'ammoniaque, et le carbonate de soude. Pour plus de brièveté, on les désigne respectivement sous les noms de *borax*, de *sels de phosphore* et de *soude*. Il est essentiel que ces substances soient chimiquement pures; sans cette condition, elles pourraient fréquemment donner des résultats erronés.

Ces trois sels sont les agents les plus importants de la

voie sèche; aucune substance minérale ne leur résiste.

Le *borax* est le fondant par excellence de tous les corps, acides ou basiques.

Le *sel de phosphore*, le dissolvant spécial des oxydes, expulse les acides de leurs combinaisons.

La *soude*, le dissolvant spécial des acides, élimine les oxydes et facilite la réduction des métaux.

347. Outre ces trois réactifs généraux, il en existe d'autres qui présentent une grande utilité dans plusieurs déterminations particulières.

Le *salpêtre* sert à faciliter l'oxydation des corps et à déterminer, pour les métaux, les caractères relatifs à leur maximum d'oxydation.

Le *bisulfate de potasse* est employé pour la recherche des acides borique, nitrique et fluorhydrique, ainsi que du brome et de l'iode.

L'*acide borique vitreux* sert pour la recherche de l'acide phosphorique, et pour la détermination des traces de cuivre disséminées dans le plomb.

Le *nitrate de cobalt*, en solution aqueuse, jouit de la propriété de communiquer à différents oxydes, par une forte calcination, des colorations particulières et quelquefois caractéristiques. On l'emploie pour reconnaître la présence de l'alumine et de la magnésie; avec la première, il donne une belle couleur bleue, avec la seconde, une teinte rose. (La silice n'empêche pas la manifestation de ces caractères.) Les oxydes de zinc, d'étain et d'antimoine prennent, par le nitrate de cobalt, une coloration verte plus ou moins intense.

L'*étain*, en feuilles coupées par petites bandes, sert à