

fixes. Les raies caractéristiques Ca_{α} et Ca_{β} s'aperçoivent encore avec un cent-millième de milligramme de chlorure de calcium.

373. **Baryum.** — Le spectre du baryum est plus compli-

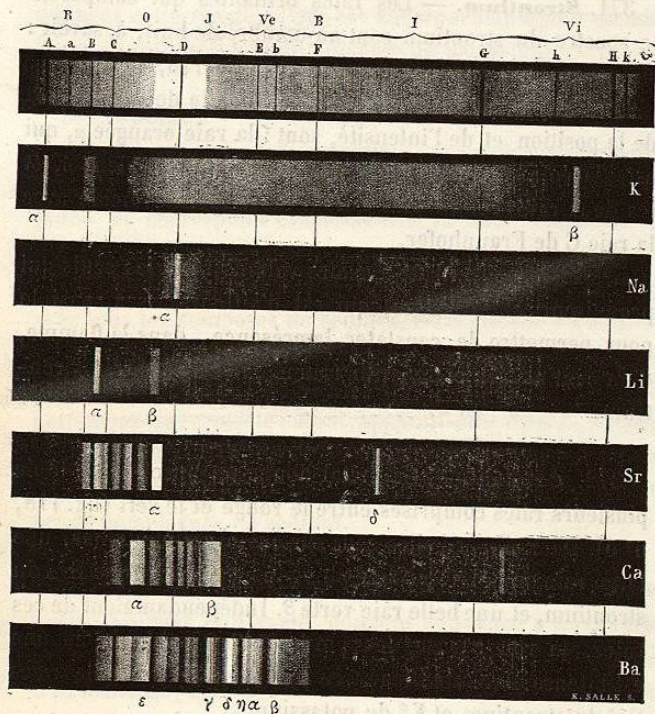


Fig. 119.

qué que ceux des métaux précédents; il se compose d'une série de raies brillantes qui s'étend depuis la raie C jusqu'à la raie F de Fraunhofer (fig. 119, n° 7). Ce qui le caracté-

rise surtout, c'est un groupe de belles raies vertes α , β , γ , δ , η .

Les sels de baryte, dont l'acide est fixe, sont les seuls qui ne produisent pas cette réaction. Un millième de milligramme de chlorure de baryum suffit pour faire apparaître les raies caractéristiques de ce métal.

374. **Césium et Rubidium.** — Ces nouveaux métaux alcalins ont des spectres très caractéristiques: le césium donne deux belles raies bleues voisines de Sr_{δ} du strontium; le spectre du rubidium est remarquable par la raie qu'il présente dans l'extrême rouge sombre, bien au delà de K_{α} du potassium.

375. **Essais spectrométriques.** — La position des raies dans les spectres, pouvant être déterminée avec une rigueur presque mathématique, fournit un caractère chimique important, aussi immuable que le poids atomique lui-même. Dans les essais ordinaires, il n'est pas toujours nécessaire de recourir à des mesures exactes pour déterminer la présence d'un métal. La couleur des raies, leur disposition et leur intensité relative, permettent souvent de reconnaître immédiatement chaque spectre particulier. D'ailleurs, dans le cas où la certitude ne serait pas complète, on peut présenter à la flamme une perle formée avec un sel du métal dont on soupçonne la présence, et examiner si les nouvelles raies qui se produisent alors coïncident exactement avec les premières. Cependant, si, après cet examen comparatif, il reste encore des doutes sur la nature d'une raie, il est indispensable de recourir à une mesure exacte qui seule peut lever toute incertitude.

La recherche d'un métal ne nécessite pas toujours une séparation préalable. En effet, le spectre que donne un mélange résultant de la superposition des spectres particuliers des divers métaux qu'il contient, les raies caractéristiques de chacun d'eux apparaissent les unes à côté des autres. Ordinairement, la détermination des diverses raies spécifiques ne présente pas de difficulté, elle est d'ailleurs facilitée par la différence de volatilité des sels métalliques. Ainsi, un mélange des chlorures de potassium, de lithium et de baryum donne immédiatement le spectre du potassium accompagné de la raie *Liz* du lithium; mais, à mesure que, par suite de la volatilisation, les raies de ces métaux s'affaiblissent, on voit apparaître, d'abord comme à travers un nuage, et bientôt après distinctement, le spectre du baryum. La condition essentielle de réussite dans les essais de ce genre, c'est que les proportions relatives des métaux qui font partie du mélange ne soient pas par trop différentes.

Tous les genres de sels d'un même métal ne donnent pas, avec une égale netteté, les raies qui le caractérisent. Ainsi, c'est avec les chlorures, bromures et iodures que l'on obtient les spectres les plus intenses; puis viennent, dans l'ordre des sensibilités, les hydrates, les carbonates et les sulfates; enfin, les sels à acides fixes, tels que les borates, les phosphates et les silicates, ne donnent aucune réaction, ou n'en produisent que difficilement. Il est donc souvent nécessaire de modifier la substance à essayer, de manière à la placer dans des conditions plus favorables.

Chlorures, bromures, iodures. — Les sels haloïdes se prêtent si bien à l'observation des spectres, qu'ils doivent

être préférés à toutes les autres combinaisons métalliques. Pour faire l'essai, on fond, à l'extrémité d'un fil de platine recourbé en boucle, une parcelle de sel préalablement déshydraté, et l'on maintient la perle au bord de la flamme placée devant la fente de l'appareil. Lorsque la substance à essayer est en dissolution, on se sert d'un fil de platine recourbé en anneau, mais aplati ensuite sous le marteau; si l'on verse une goutte de la solution sur cet anneau, il en retient toujours assez pour produire les réactions.

Hydrates, carbonates, sulfates. — On doit commencer par essayer ces sels directement en opérant comme pour les chlorures. Quand la réaction n'est pas assez intense, on parviendra, en général, à faire naître un spectre suffisamment apparent, en humectant la perle avec de l'acide chlorhydrique étendu. Cependant, avec la plupart des sulfates, celui de strontiane par exemple le phénomène serait encore trop peu persistant; pour en augmenter la durée, il faut chauffer la perle dans la flamme de réduction, afin de transformer les sulfates en sulfures attaquables par l'acide chlorhydrique.

Borates, phosphates, silicates. — Par l'essai direct, les métaux engagés dans ces sortes de combinaisons ne donnent que rarement des raies nettes et persistantes; il convient donc de les convertir en carbonates en attaquant la substance à examiner par un carbonate alcalin. Dans ce but, on chauffe du carbonate de soude sec à l'extrémité d'un fil de platine contourné en spirale conique; on ajoute ensuite un peu de la substance réduite en poudre, et on maintient le tout en fusion pendant quelques instants. Après le refroidissement,

dissement, on écrase la matière dans une petite capsule où on l'épuise par quelques lavages avec un peu d'eau distillée. Les carbonates insolubles, qui forment le résidu, sont à essayer comme il est dit ci-dessus; les eaux de lavage, préalablement concentrées, peuvent servir à la recherche de la potasse et de la lithine, car les réactions de ces bases apparaissent encore malgré la présence d'un excès de soude.

Les silicates peuvent être traités d'une autre manière. Quand ils sont attaquables par les acides, on les chauffe à l'extrémité du fil de platine jusqu'à ce qu'ils soient frittés, et on les humecte alors avec de l'acide chlorhydrique concentré; par là, les raies spécifiques de chaque métal apparaissent au moment où les dernières traces du liquide se volatilisent.

Les silicates qui résistent à l'action des acides doivent être traités par le fluorhydrate d'ammoniaque. Pour faire cette attaque, on calcine, dans une cuillère de platine, une petite quantité de la substance en poudre avec environ dix fois autant de fluorure d'ammonium. Lorsque l'excédent de réactif a été expulsé, il faut calciner le mélange, l'humecter, après le refroidissement, avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et chauffer de nouveau pour dessécher la matière. Les métaux sont ainsi transformés en sulfates, qui, portés dans la flamme, donneront d'abord les raies des alcalis, et, plus tard, celles des métaux alcalino-terreux.

Ce traitement permet de mettre en évidence, dans les silicates, les plus faibles traces de ces métaux. Si la substance ne contient que très peu de baryum, de strontium ou de calcium, il ne faut exposer à la flamme les sulfates obtenus

qu'après les avoir transformés en chlorures (voy. plus haut). Pour découvrir de très petites quantités de lithine, il faut reprendre par l'alcool les sulfates desséchés, évaporer la liqueur et essayer le résidu. Si la potasse est en proportion très minime, il vaut mieux la rechercher directement en portant dans la flamme le silicate additionné de fluorure d'ammonium. Quant à la soude, sa recherche n'exige aucune condition particulière.

376. Applications. — Les essais spectrométriques, faits directement ou avec l'intermédiaire des réactifs, s'exécutent rapidement et n'exigent que de très petites quantités de substance. Quelques exemples, empruntés au travail de MM. Kirchhoff et Bunsen, feront ressortir tous les avantages de cette méthode analytique.

Eaux minérales. — La plupart des eaux minérales, réduites à un petit volume par l'évaporation, présentent presque toujours directement les réactions du potassium, du sodium, du lithium, du calcium et du strontium. A mesure que les chlorures alcalins se volatilisent, et que le chlorure de calcium devient plus basique, on voit apparaître les raies caractéristiques du strontium, qui, d'abord faibles, ne tardent pas à acquérir toute leur intensité.

Une goutte d'eau de mer, évaporée à l'extrémité du fil de platine, présente une forte réaction du sodium, puis, après l'évaporation du sel marin, une faible réaction du calcium, que l'on peut rendre instantanément très intense en humectant le résidu avec de l'acide chlorhydrique. Si l'on traite quelques décigrammes de résidu d'eau de mer par l'acide sulfurique, puis par l'alcool, on obtient

facilement les raies caractéristiques du potassium et du lithium.

Cendres. — Les cendres de cigare, humectées d'acide chlorhydrique et portées dans la flamme, donnent un spectre dans lequel on distingue facilement les raies Na_α , K_α , Li_α , Ca_α et $\text{Ca}\beta$.

Les cendres de la plupart des végétaux, ainsi que celles qui proviennent de l'incinération du lait, du sang, des muscles, donnent presque toujours la raie Li_α de la lithine.

Minéraux. — L'orthose de Baveno, même quand on le traite par l'acide chlorhydrique, ne donne nettement que la raie Na_α . Après l'action successive du fluorure d'ammonium et de l'acide sulfurique, on voit apparaître avec intensité les raies Na_α , K_α , et, d'une manière moins marquée, la raie Li_α . Quand les alcalis sont volatilisés, l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique détermine l'apparition, fugace et à peine perceptible, des raies Ca_α et $\text{Ca}\beta$. Le résidu de ces opérations donne avec le nitrate de cobalt la coloration bleue caractéristique de l'alumine; si l'on tient compte de la réaction facile à constater de la silice, on voit que quelques instants suffisent pour déterminer dans ce minéral la présence de la silice, de l'alumine, de la potasse avec des traces de soude, de chaux, de lithine, et pour s'assurer en même temps de l'absence complète de la baryte et de la strontiane.

Le verre à base de potasse des tubes à analyse (verre de Bohême) donne, avec ou sans addition d'acide chlorhydrique, les raies Na_α et K_α ; traité par le fluorure d'ammonium, puis par l'acide sulfurique, il donne nettement les

deux raies Ca_α , $\text{Ca}\beta$, et, avec très peu d'intensité, la raie Li_α de la lithine.

377. Action des flammes colorées sur les rayons lumineux. — On a vu précédemment que les vapeurs de divers corps, par suite de leur opacité pour certains rayons lumineux, font naître de nouvelles raies obscures dans le spectre de la lumière solaire qui les a traversées. Les vapeurs métalliques incandescentes se comportent de même, mais l'expérience démontré en outre que les raies obscures qu'elles produisent coïncident exactement avec les raies brillantes qui caractérisent le métal volatilisé.

Voici comment M. Kirchhoff explique ce phénomène : une flamme colorée par du chlorure de lithium, par exemple, laissera passer intacte toute la lumière dont la réfrangibilité différera de celle des rayons qui donnent la raie Li_α , en sorte que l'éclat des parties du spectre qui ne coïncident pas avec elle ne sera nullement altéré par l'interposition de la flamme. Mais il n'en sera plus ainsi pour cette raie elle-même; sa formation sera due, en effet, tant aux rayons rouges émanés de la flamme, qu'aux rayons solaires de même réfrangibilité qui ont pu n'être absorbés qu'en partie. Le résultat qui doit se produire dans ces circonstances variera suivant l'intensité relative des deux sources lumineuses; trois cas peuvent se présenter :

1° La lumière rouge émise par la flamme est égale à la quantité absorbée de lumière solaire de même couleur; le spectre ne présentera alors rien de particulier.

2° La lumière émise par la flamme est plus grande que la quantité de lumière solaire absorbée : ici, les rayons rouges correspondant à Li_α seront en plus grand nombre

qu'avant l'interposition de la flamme, et comme celle-ci n'altérera pas l'éclat des rayons voisins, la raie rouge de la lithine apparaîtra relativement plus brillante sur le spectre.

3° Enfin, la lumière émise par la flamme est plus faible que la quantité de lumière solaire absorbée; dans ce cas, il y aura nécessairement perte de lumière en $L\alpha$, et par conséquent une raie relativement obscure se montrera sur le spectre, dont les autres parties n'ont subi aucune altération.

D'après cela, si l'on place, derrière une flamme colorée par les vapeurs d'un métal, une source de lumière donnant un spectre continu (platine chauffé au rouge-blanc, lumière de Drummond, etc.), on doit voir dans l'appareil un spectre présentant des raies obscures qui coïncident exactement avec les raies brillantes du métal. Celui-ci pourrait donc être déterminé par la disposition des raies obscures qu'on observera dans ces circonstances, ou, comme le disent MM. Kirchhoff et Bunsen, par son *spectre renversé*.

A l'appui de cette théorie, nous citerons les expériences suivantes :

a. La lumière de Drummond, dont le spectre est continu et entièrement dépourvu de raies brillantes ou obscures, présente la double raie obscure D, si ses rayons n'arrivent au prisme qu'après avoir traversé la flamme de l'alcool étendu d'eau et additionné de sel marin.

b. La raie rouge brillante que donne le chlorure de lithium volatilisé par la flamme du gaz, se projette en noir sur le spectre produit par les rayons solaires que l'on fait passer à travers cette flamme. Dans le spectre solaire di-

rect, on n'eût pas observé de raie obscure correspondant à $L\alpha$ de la lithine.

c. Si l'on fait le même essai avec le chlorure de sodium, dont la raie jaune $Na\alpha$ coïncide exactement avec la raie obscure D de Fraunhofer, cette dernière, par suite d'une nouvelle absorption de rayons jaunes, apparaît avec une netteté inaccoutumée.

d. On obtient les *spectres inverses* du potassium, du strontium, du calcium et du baryum, en faisant passer les rayons solaires à travers les vapeurs produites par la combustion d'un mélange des chlorates de ces métaux avec du sucre de lait.

378. Analyse chimique de l'atmosphère du soleil. —

On considère le soleil comme étant formé d'un noyau incandescent entouré d'une atmosphère lumineuse désignée sous le nom de photosphère. Le noyau, en sa qualité de corps solide, donnerait, s'il était possible de l'observer seul, un spectre continu entièrement exempt de raies obscures ou brillantes. La photosphère, au contraire, se comportant comme un gaz incandescent, produirait, si le noyau n'existait pas, une série de raies brillantes résultant de la superposition de tous les spectres que fourniraient les métaux contenus dans ce milieu. Mais les rayons émanés du noyau ne nous arrivent qu'après avoir traversé la photosphère, dont l'éclat est relativement moins intense; ces deux sources de lumière se trouveront précisément dans les conditions des expériences rapportées ci-dessus (377).

L'absorption éprouvée par les rayons de même réfrangibilité que ceux émis par l'atmosphère solaire se traduira dans le spectre par la présence des lignes obscures connues

sous le nom de raies de Fraunhofer. L'ensemble de ces lignes ne sera donc autre chose que le spectre *renversé* de la photosphère.

Par conséquent, pour analyser cette atmosphère, il suffit de rechercher quels sont les corps qui, introduits dans une flamme, donnent des raies brillantes coïncidant avec les raies de Fraunhofer. C'est en opérant ainsi que MM. Kirchhoff et Bunsen ont été conduits à admettre dans cette atmosphère la présence du potassium, du sodium, du magnésium, du fer, du nickel et du chrome. Leurs recherches démontrent aussi qu'un nombre assez grand de nos corps simples paraît manquer au soleil, car le lithium, l'aluminium le zinc, le cobalt, le cuivre, l'argent, l'antimoine et le silicium n'ont pas de lignes clairement correspondantes aux raies obscures du spectre.

La lumière des étoiles fixes peut être soumise à la même étude. Ainsi, on peut conclure à l'absence du sodium dans l'atmosphère de Sirius, de ce fait que le spectre de cet astre ne présente pas de raie obscure correspondante à la raie D de Fraunhofer, tandis que ce métal serait contenu dans l'atmosphère de Pollux, dont le spectre présente cette raie.

Ces expériences que nous venons de rapporter démontrent l'importance de cette nouvelle méthode d'analyse, qui ouvre aux investigations de la chimie un champ jusqu'à présent inexploré, et dont les limites s'étendent même au delà de notre système solaire.

II

ESSAIS PAR LA VOIE HUMIDE

Dissolutions et essais préliminaires.

379. L'analyse par la voie humide exige avant tout que la substance sur laquelle on veut opérer soit dissoute. Dans ce but on la traite par un dissolvant approprié, après l'avoir réduite en poudre impalpable (voy. *Division mécanique*, p. 51 et suiv.), ou l'avoir désagrégée, s'il est nécessaire (voy. *Désagrégation*, n^{os} 86 et suiv.).

380. **Action de l'eau.** — A moins de connaître déjà d'avance le genre de dissolvant qui convient à une substance, on commence toujours par essayer sur elle l'action de l'eau. Si, après l'agitation et un contact suffisamment prolongé avec ce liquide, la matière ne paraît pas se dissoudre, on expose le matras ou le tube qui la renferme à la flamme de la lampe à alcool, et l'on maintient le liquide en ébullition pendant quelque temps. Plusieurs cas peuvent se présenter :

1^o La substance se dissout entièrement dans l'eau, en donnant une liqueur parfaitement limpide.

2^o Elle est tout à fait insoluble; pour s'en assurer, il suffit, après une ébullition prolongée, de filtrer le liquide et d'en évaporer quelques gouttes dans une capsule ou sur une lame de platine; cette évaporation ne laisse alors aucun résidu.

3^o La substance est en partie soluble dans l'eau. Dans ce