

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

cas, malgré une ébullition prolongée, on a une partie solide qui refuse de se dissoudre, et une liqueur laissant par l'évaporation un résidu plus ou moins considérable. La partie dissoute et la partie insoluble sont alors isolées par le filtre, et examinées séparément.

On n'éprouve aucun embarras dans les deux premiers cas, où la solubilité ou l'insolubilité de la matière est parfaitement tranchée. Mais lorsque la substance ne se dissout qu'en partie, il est nécessaire de s'assurer si cette solubilité partielle tient à un mélange de plusieurs corps, ou simplement à la faible solubilité d'une substance unique dont l'eau, entièrement saturée, refuse de dissoudre davantage.

Pour résoudre cette question, il suffit de traiter à plusieurs reprises, par l'eau distillée, le résidu séparé de la liqueur par filtration ou par décantation, et d'examiner chaque fois si quelques gouttes de la liqueur limpide laissent, par l'évaporation, un dépôt à peu près constant. S'il en est ainsi, la substance n'est évidemment pas un mélange, mais un corps peu soluble qui se dissoudrait en totalité par un traitement suffisamment prolongé. Si, au contraire, ces lavages successifs ont pour effet de diminuer chaque fois, et de faire disparaître finalement le résidu produit par l'évaporation des quelques gouttes du liquide, il est clair que la substance est un mélange formé d'une partie insoluble et d'une partie soluble entièrement contenue dans les eaux de lavage.

Quelquefois l'eau ne paraît avoir aucune action dissolvante, et ne donne, par l'évaporation sur la lame de platine, que des taches à peine sensibles. Celles-ci peuvent tenir soit à des traces d'impuretés, soit à une solubilité extrêmement faible de la matière. Dans ce dernier cas, il

n'y a aucun inconvénient à le considérer comme insoluble, puisque, en analyse, on entend par là toute substance qui ne se dissout pas en quantité suffisante pour donner des réactions parfaitement nettes.

381. **Action de l'acide chlorhydrique.** — Toute matière insoluble dans l'eau doit être soumise à l'action de l'acide chlorhydrique étendu, ou, au besoin, à celle du même acide concentré et bouillant. A cet effet, on introduit une petite quantité de la matière finement pulvérisée dans un petit matras ou dans un tube fermé par un bout, et l'on verse sur elle de l'acide chlorhydrique. Si, après un contact de quelques instants, il ne se manifeste aucun phénomène, et que la liqueur reste incolore, on la chauffe sur la lampe à alcool, légèrement d'abord, puis jusqu'à l'ébullition. Lorsque la substance est attaquée par ce traitement, il faut porter son attention sur la nature des gaz qui peuvent se dégager. Ainsi les carbonates se dissolvent avec effervescence et émettent du *gaz carbonique*; les chromates et la plupart des peroxydes mettent en liberté du *chlore*; beaucoup de sulfures dégagent de l'*hydrogène sulfuré*; les cyanures exhalent de l'*acide cyanhydrique*; les sulfites et les hyposulfites dégagent de l'*acide sulfureux*.

Enfin il existe plusieurs silicates naturels qui sont attaqués d'une manière plus ou moins complète par l'acide chlorhydrique concentré. Les bases de ces sels se dissolvent alors, et la *silice* éliminée apparaît sous la forme d'un précipité gélatineux ou pulvérulent. Ces silicates sont souvent mélangés avec des carbonates, et quelquefois avec des sulfures : dans ce cas, la précipitation de la silice est accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique ou sulfhydrique.

La matière traitée par l'acide chlorhydrique peut, ou résister à l'attaque, ou s'y dissoudre en totalité, ou ne s'attaquer que partiellement et laisser alors un résidu. Dans ce dernier cas, le traitement par l'acide chlorhydrique a toujours pour effet d'opérer la séparation complète de certaines parties de la matière; comme précédemment, on examine alors à part la portion dissoute et la portion insoluble.

Lorsque l'action de l'acide chlorhydrique paraît terminée, on étend d'eau distillée la liqueur acide, puis on la soumet à l'action des réactifs, en se conformant à la marche qui sera indiquée plus loin.

382. Action de l'acide nitrique et de l'eau régale. —

Les substances inattaquables par l'acide chlorhydrique sont traitées par l'acide nitrique ou par l'eau régale.

L'acide nitrique est l'oxydant le plus énergique de la voie humide; c'est le dissolvant par excellence des métaux et des alliages, qu'il transforme en nitrates, avec dégagement de bioxyde d'azote ou de vapeurs rutilantes.

Peu de métaux résistent à l'action de cet agent; il les dissout tous, à l'exception de l'*or* et du *platine*, qui n'en sont pas attaqués, et de l'*étain* et de l'*antimoine*, qu'il convertit en oxydes blancs insolubles.

Il peut arriver qu'en dissolvant dans l'acide nitrique des métaux ou des alliages exempts d'étain et d'antimoine, on obtienne néanmoins un précipité blanc; mais ce précipité est dû à des nitrates qui, peu solubles dans l'acide nitrique au sein duquel ils se trouvent, se dissolvent aisément dans l'eau. Avant d'attribuer le précipité blanc insoluble à la présence de l'étain ou de l'antimoine, il faut donc s'assurer d'abord s'il est réellement insoluble dans l'eau.

Les métaux nobles, l'*or* et le *platine*, qui refusent de se dissoudre dans l'acide nitrique, ainsi que dans l'acide chlorhydrique, employés isolément, se dissolvent au contraire avec facilité, à l'état de chlorure, dans un mélange des deux acides. C'est ce mélange qui constitue l'*eau régale* (146).

Sous l'influence de l'acide nitrique, beaucoup de sulfures abandonnent du soufre, qui se transforme lentement en acide sulfurique; quelques autres sont convertis en sulfates. Avec le sulfure de plomb, par exemple, on obtient alors du sulfate de plomb insoluble. Les sulfures d'étain et d'antimoine sont décomposés et transformés en oxydes blancs, insolubles dans l'acide nitrique pur.

L'attaque des sulfures exige en général l'emploi d'un acide très concentré et même fumant. Pour tous les autres corps, et notamment pour les métaux et alliages, il suffit d'un acide pur, d'une densité de 1,2. Lorsque la dissolution est opérée, on étend la liqueur d'eau distillée avant de la traiter par les réactifs.

Bien que l'acide nitrique dissolve beaucoup plus de corps que l'acide chlorhydrique, il y aurait de l'inconvénient à l'employer de préférence à ce dernier, car il peut entraver et compliquer l'action de certains réactifs, par exemple celle de l'hydrogène sulfuré, et un excès d'acide nitrique est toujours plus difficile à enlever d'une liqueur qu'un excès d'acide chlorhydrique. En général, il ne faut avoir recours à l'acide nitrique que pour les corps qui résistent à l'action de l'acide chlorhydrique, ou pour lesquels on aurait un intérêt particulier à éviter la présence de ce dernier acide.

383. Examen des corps insolubles dans l'eau et les

acides. — Lorsqu'on s'est assuré qu'une substance est insoluble dans tous les dissolvants, il est nécessaire de la désagréger (n^{os} 86 et suiv.). Dans certains cas, le mode d'attaque de la matière doit varier suivant la nature de ses parties constituantes; aussi, pour se guider à cet égard, doit-on toujours se rappeler les résultats fournis par les essais au chalumeau. Nous allons résumer ces caractères pyrognostiques, et indiquer le mode de désagrégation approprié à chaque cas particulier.

Les corps insolubles dans l'eau et dans les acides se bornent aux suivants, qui peuvent se rencontrer seuls ou mélangés les uns avec les autres :

1° *Silice et Silicates.* — Ils donnent avec le sel de phosphore une masse de silice nageant dans la perle; avec la soude, souvent avec effervescence, une perle transparente.

Le silicates naturels ou artificiels (verres, poteries, scories), qui ne sont pas attaqués par les acides, se fondent avec 3 ou 4 fois leur poids d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude. Lorsqu'il s'agit d'y découvrir des alcalis, on effectue la désagrégation avec de l'hydrate de baryte, ou avec de l'acide fluorhydrique.

2° *Sulfates de baryte, de strontiane, de chaux et de plomb.* — Fondus sur le charbon avec la soude, ils fournissent une masse hépatique qui, étant humectée, développe une tache noire sur une lame d'argent poli. Le sulfate de plomb donne aussi par cet essai un culot métallique entouré d'un enduit jaune.

On opère la désagrégation en faisant fondre la substance avec un mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse; la masse fondue est reprise par l'eau bouillante et séparée du résidu par le filtre. La liqueur filtrée contient l'acide, et le résidu, bien lavé, renferme les bases à l'état de carbonates.

Les mêmes corps peuvent aussi être attaqués par voie humide, en partie du moins, si on ne les soumet à une ébullition prolongée avec une dissolution concentrée de carbonate de potasse.

3° *Chlorure, bromure et iodure d'argent.* — Ils fondent avec facilité. Chauffés sur le charbon avec de la soude, ils donnent un culot d'argent malléable et sans enduit. La soude provenant de la fusion de ces corps, étant introduite en petite quantité dans une perle de sel de phosphore saturée d'oxyde de cuivre, colore la flamme extérieure du chalumeau en bleu (chlore), bleu verdâtre (brome), ou vert (iode). (Voy. p. 278.)

La désagrégation peut être effectuée par voie humide avec du zinc et de l'acide sulfurique étendu, et par voie sèche, dans un creuset de terre, avec de la chaux ou un carbonate alcalin; on obtient dans les deux cas de l'argent métallique.

4° *Fluorure de calcium, et fluorures métalliques.* — Mêlés avec du sel de phosphore préalablement fondu, et placés dans un tube coudé ouvert par les deux bouts (fig. 120), ils dégagent, sous le dard du chalumeau, de l'acide fluorhydrique qui se condense sur les parois supérieures du tube et en dépolit le verre. L'essai se fait aussi

avec facilité en traitant la substance par l'acide sulfurique concentré dans un petit creuset de platine sur lequel on place une lame de verre recouverte en partie de cire (voy. page 323).

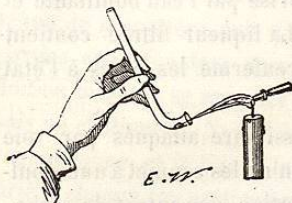


Fig. 120.

On les désagrège par la fusion avec le carbonate de soude; la masse est reprise par l'eau bouillante. On peut aussi les désagrèger par

l'acide sulfurique concentré.

5° *Oxyde de chrome et fer chromé.* — Avec le sel de phosphore et le borax, on obtient des perles vertes tant à la flamme intérieure qu'à la flamme extérieure.

La désagrégation s'effectue par la fusion avec du bisulfate de potasse, ou avec un mélange de carbonate alcalin et de nitrate de potasse.

Le fer chromé doit être soumis à deux traitements successifs : après l'avoir réduit en poudre impalpable, on commence par le fondre avec 4 fois son poids de bisulfate de potasse, en maintenant longtemps la fusion; la masse, refroidie, est ensuite fondue avec le double de son volume d'un mélange de parties égales de carbonate de soude et de nitrate de potasse. De cette manière la désagrégation devient complète.

6° *Oxyde d'antimoine, et oxyde d'étain ayant subi une forte calcination.* — Fondus avec la soude sur le charbon, ils donnent un grain métallique, ductile pour l'étain, cassant pour l'antimoine.

Par la fusion avec 3 ou 4 fois leurs poids de carbonate alcalin, ces oxydes deviennent solubles dans l'acide chlorhydrique.

Aux corps précédents, il faut encore ajouter quelques *métaphosphates* et certains *arséniates acides*, ayant subi une forte calcination; ces corps ne se rencontrent d'ailleurs que très rarement. Enfin, le *charbon* et toutes les variétés du carbone sont également insolubles dans les différents véhicules. Le carbone disparaît lorsqu'on le chauffe fortement sur une feuille de platine en y dirigeant le dard du chalumeau; fondu avec du salpêtre, il le transforme avec déflagration en carbonate alcalin.

384. Toute substance qu'on se propose d'analyser peut être obtenue en dissolution par l'un ou l'autre des procédés décrits précédemment. Dans la plupart des cas, on apprend déjà par ces premiers essais, ainsi que par les essais au chalumeau, quelles sont les substances sur lesquelles il faut plus particulièrement porter son attention; mais ces renseignements ne sont jamais suffisants, et il faut absolument recourir à l'emploi des réactifs par voie humide pour qu'aucun élément n'échappe à l'investigation.

Les phénomènes qui se manifestent dans cette nouvelle phase de l'analyse sont assez tranchés pour permettre de déterminer successivement et avec certitude tous les corps faisant partie de la substance proposée. Toutefois, on le conçoit, le choix des réactifs n'est pas arbitraire, et il faut, au contraire, suivre une marche systématique, et observer les réactions dans un ordre déterminé. Cette marche repose sur l'emploi d'un certain nombre de *réactifs généraux*, c'est-à-dire de réactifs qui se comportent dans les mêmes circon-

stances, à l'égard d'un nombre limité de corps, d'une manière sinon identique, du moins semblable, et permettent ainsi de diviser en *groupes analytiques* tous les corps contenus dans une dissolution. L'emploi de ces réactifs généraux n'a pas précisément pour but de distinguer ou de séparer certains corps, bien que, dans beaucoup de cas, ils puissent également servir pour cet objet; mais on se propose, en en faisant usage, de former un premier classement qui facilite et prépare les moyens d'effectuer ultérieurement la séparation et la détermination de chaque corps.

385. Examen de la solution. — Pour toutes les substances directement solubles dans l'eau, il importe de déterminer si la solution qu'elles donnent est acide, neutre ou alcaline aux papiers réactifs. Une dissolution neutre ne contient, en général, que des sels alcalins ou alcalino-terreux, car les sels de la plupart des autres oxydes métalliques ont une réaction acide. La présence d'un alcali libre exclut d'une dissolution, exempte de matières organiques fixes, tous les oxydes métalliques insolubles dans les liqueurs alcalines. Les oxydes alcalino-terreux ne peuvent pas non plus exister dans une solution alcaline, lorsque cette alcalinité est due aux carbonates alcalins. Cependant les oxydes, les cyanures ou les sulfures métalliques solubles dans une dissolution de cyanure de potassium ou de sulfure alcalin font exception à cette règle. Il en est de même des oxydes de fer, de chrome et de cuivre, ainsi que de l'alumine, quand la liqueur contient des matières organiques non volatiles.

La manière dont une liqueur se comporte avec les papiers réactifs est surtout à prendre en considération, lors-

qu'il s'agit d'une solution dont on ne connaît pas l'origine ou qu'on n'a pas préparée soi-même. Dans les cas de cette nature, il faut en outre compléter ces premières indications en cherchant si la liqueur contient des principes fixes ou volatils : il suffit, pour cela, d'en soumettre une petite quantité à une évaporation ménagée; si l'on obtient, dans ces circonstances, un résidu fixe, il faut examiner de quelle manière il se comporte au chalumeau. Par ces essais, d'ailleurs si simples, et qui pour ce motif ne doivent jamais être négligés, on acquiert toujours des notions importantes sur la nature des substances contenues dans la liqueur proposée.

Lorsqu'une dissolution est colorée, la nature de la coloration fournit souvent des indications utiles. Ainsi, par exemple, les solutions des sels de cuivre et de quelques sels de chrome sont colorées en *bleu* ou en *vert*; celles des sels de nickel sont colorées en *vert*; celles des chromates, des sels de fer, d'or ou de platine, sont, suivant leur concentration, colorées en *jaune* ou *rouge jaunâtre*; enfin, les solutions des sels de cobalt sont colorées en *rose* ou en *cramoisi*.

Après cet examen préliminaire de la liqueur, on la divise en trois parts : l'une destinée à la recherche des bases; l'autre, à celle des acides; la troisième, pour servir de réserve. Comme les réactions des métaux sont en général nettes et bien tranchées, et qu'on arrive promptement à les déterminer tous d'une manière certaine, il est d'usage de commencer l'analyse par la recherche des bases, et de passer ensuite à celle des acides. Toutes les bases ne pouvant pas exister simultanément avec tous les acides dans une même dissolution, la découverte de certaines bases