Les colorations de la flamme sont bien plus faciles à voir lorsqu'on se place devant un fond sombre et dans une chambre complètement à l'abri de la lumière solaire et de toute autre source de lumière.

Lorsque plusieurs substances colorant différemment la flamme se trouvent ensemble, la flamme prend une couleur intermédiaire ; il peut encore arriver que la coloration due à une des substances en présence domine les autres ; par exemple, si des composés du potassium et du sodium se trouvent mélangés, la coloration violette du potassium ne se verra point, la couleur jaune du sodium seule apparaîtra. Pour rechercher les éléments en pareil cas, on applique les méthodes indiquées dans les paragraphes 43 et 44.

Les colorations produites par les diverses substances à l'état pur sont données ci-après :

COLORATION ROUGE

Lithium : rouge carmin. Les sels de sodium masquent la réaction.

Strontium : rouge écarlate [1]. } Les sels de baryum masquent la réaction.
Calcium : rouge jaunâtre [1].

[1] La coloration est beaucoup plus nette si on humecte l'essai avec de l'acide chlorhydrique.

COLORATION JAUNE

Sodium : jaune.

COLORATION VERTE

Oxyde de cuivre : vert émeraude ; bleue si on humecte l'essai avec de l'acide chlorhydrique.

Thallium : vert pré.

Acide phosphorique : vert bleuâtre. } Les sels de ces acides donnent la même coloration lorsqu'on les humecte d'acide sulfurique.
Acide borique : vert jaunâtre (vert pinson).

Sels de baryum : vert jaunâtre, principalement lorsqu'on a mouillé l'essai d'acide chlorhydrique.

Acide molybdique : vert jaunâtre pâle.

Anhydride tellureux : vert avec dégagement de vapeurs.

Antimoine : vert pré.

Acide azotique : vert bronze, disparaissant rapidement.

COLORATION BLEUE

Chlorure de cuivre : bleu d'azur, puis verte.

Indium : bleu indigo.

Sélénium : bleu barbeau, accompagnée de l'odeur de raifort pourri.

Arsenic : bleuâtre.

Plomb : bleue.

COLORATION VIOLETTE

Potassium : violet rouge. Les sels de sodium et de lithium masquent la réaction.

Cæsium : } même coloration que le potassium.
Rubidium :

43. — Emploi du spectroscope. — Pour rechercher les divers éléments qui colorent la flamme lorsqu'il y en a plusieurs ensemble, il est bien plus facile et plus sûr de faire usage du spectroscope. En observant la flamme colorée dans le spectroscope, on observe des lignes brillantes colorées. La flamme colorée dont les rayons sont réfractés par un prisme donne un spectre particulier pour chaque substance. Ces lignes brillantes que l'on remarque dans le spectre varient de couleur et de place et aussi par la manière dont elles sont groupées pour chacun des éléments ; ces différences caractéristiques constituent la base de la méthode d'analyse la plus précise et la plus sensible, méthode à laquelle on a donné le nom d'analyse spectrale.

Pour les essais au chalumeau, un spectroscope portatif à vision directe, tel que celui de Browning, est suffisant. Les instruments plus précis sont

munis d'une échelle et aussi d'un prisme de comparaison qui permet, lorsqu'on observe le spectre donné par une substance inconnue, d'observer simultanément celui d'une substance connue et, par suite, de les comparer.

Comme les spectres obtenus avec des spectroscopes différents varient d'après le nombre de prismes que contiennent ces appareils et aussi d'après la grandeur de l'angle de réfraction, les positions relatives des différentes lignes varient également. Il s'ensuit que les lectures sur l'échelle faites par des observateurs différents ne sont pas comparables entre elles. C'est pourquoi les lectures de l'échelle doivent être réduites en longueur d'onde, ce qui se fait aisément à l'aide d'une courbe d'interpolation. La courbe est tracée sur du papier quadrillé en inscrivant au point de départ de l'échelle (ordonnées) sur une ligne verticale les divisions de 390 à 800 (millionièmes de millimètre pour les longueurs d'onde) et en inscrivant sur une ligne horizontale (abscisses) les divisions de l'échelle de l'instrument que l'on emploie. On observe alors exactement dans le spectroscope la position précise de certaines lignes, par exemple les raies C, D, E, *b*, F, G, de Fraunhofer et celles du lithium et du thallium ; les

nombres ainsi obtenus sont rapportés sur l'échelle horizontale et l'on tire des lignes verticales jusqu'à l'intersection des lignes horizontales qui correspondent à la longueur d'onde bien connue de chacune des raies observées : les points d'intersection permettent de tracer facilement la courbe au moyen de laquelle la longueur d'onde de chaque lecture faite sur l'échelle de l'instrument sera aisément déterminée. Pour cela, il suffit de tirer une ligne verticale à partir du point qui correspond sur la ligne des abscisses à la division lue sur l'échelle et allant jusqu'à la rencontre de la courbe; cela fait, on tire une ligne allant du point d'intersection jusqu'à l'axe des ordonnées et l'on a la longueur d'onde correspondante. Les raies suivantes avec l'indication de leur longueur d'onde permettront de construire cette courbe d'interpolation.

A = 760,7	E = 527,0	H = 396,9
B = 687,0	*b* = 517,3	Lithium = 670,8
C = 656,3	F = 486,0	Thallium = 535,1
D = 589,6	G = 430,8	

Dans la table ci-après, on a donné les longueurs d'onde des lignes du spectre obtenues en chauffant les chlorures dans la flamme du bec Bunsen [1].

[1] Voir Guérin, *Traité pratique d'Analyse chimique*. Planche IV, page 196.

Les nombres en caractères gras sont ceux qui se rapportent aux raies principales qui apparaissent les premières. Les lettres grecques indiquent l'ordre dans lequel les diverses raies doivent être considérées comme caractéristiques.

RAIES DU SPECTRE DES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS QUI COLORENT LA FLAMME

Éléments	*Raies violettes*	*Raies bleues*	*Raies vertes*	*Raies jaunes*	*Raies orangées*	*Raies rouges*
Na	.....	.....	.....	**589**		**767α**
K	**404β**	.....	.....	.....	.....	**671α**
Li	.....	.....	.....	.....	610_β	672, 697
Cs	.....	**456α**, **459β**	564	566, 585	601, **621γ**	**780γ**, 7282
Rb	**420α**, **422β**	.....	512, 518, 520, 526, 536, 542	567, 571	620, 629ε	624, 630, 645
Ba	.....	487	**509β** **522α** **535δ** **554γ**	565, 572, 577	**603ε**	647, **650γ**, **663β**, 675
Sr	.....	**461δ**	.....	.....	603, **606α**	
Ca	422	.....	**553β**	570, 580, 592	602, **622α**	
Tl	.....	.....	**535**			
In	**401β**	**451α**				
	417					

Lorsqu'on fait usage d'un spectroscope sans échelle, les raies de Fraunhofer du spectre solaire servent de point de repère. Il est inutile de faire remarquer que la connaissance parfaite du spectre, que l'on acquiert facilement par des observations répétées, sera plus utile que n'importe quelle description.

Les substances à examiner au spectroscope doivent être mouillées d'acide chlorhydrique et sont tenues dans la boucle d'un fil de platine que l'on introduit dans la flamme non éclairante d'un bec Bunsen ou dans la partie bleue de la flamme du chalumeau. La lampe à alcool ne donne pas assez de chaleur.

Les silicates qui contiennent seulement une petite quantité d'alcalis doivent être finement pulvérisés et mélangés avec du fluorure d'ammonium; le mélange est ensuite humecté d'acide sulfurique et placé dans la flamme sur le fil de platine.

44. Emploi des verres colorés. — Plusieurs éléments colorant la flamme peuvent être successivement décelés sans faire usage du spectroscope, comme l'a indiqué Merz [1], en employant des verres de couleur et en se basant sur les différences de volatilité des substances à rechercher.

(1) G. Merz, Flammenfärburgen, *Journ. prackt. Chemie.* Bd. 80, p. 487.

L'emploi des verres de couleur, qui doivent être tenus de manière à ce que les rayons ne puissent arriver à l'œil que par leur intermédiaire, est basé sur ce fait que certains rayons colorés peuvent seuls passer, les autres étant absorbés. Un verre rouge, par exemple, absorbe les rayons de toute couleur à l'exception des rayons rouges ; un verre bleu absorbe certains rayons rouges et verts et éteint complètement la coloration jaune. Ainsi, lorsqu'une flamme est colorée par un mélange de sels de potassium et de sodium, l'emploi d'un verre bleu, absorbant les rayons jaunes du sodium, permettra de distinguer la coloration violette caractéristique des sels de potassium.

Afin de pouvoir observer les réactions successives qui peuvent se produire par suite des différences de volatilité des divers éléments qui entrent dans la composition de la substance à examiner, l'essai est d'abord chauffé dans le bord de la flamme, puis dans la zone extérieure, et enfin dans la partie la plus chaude.

Les trois sortes de réactions suivantes peuvent ainsi être obtenues [1].

(1) La flamme du bec Bunsen doit être employée de préférence pour effectuer ces réactions, car on n'a pas à souffler comme avec le chalumeau, et toute l'attention de l'opérateur peut ainsi se porter

[1] *Bord de la flamme coloré.* — La coloration se produit à l'extérieur de la flamme et seulement sous l'action des substances les plus volatiles. La boucle du fil de platine doit être placée sur le bord de la partie la plus basse de la flamme et parallèlement à son axe, à une distance de 1 à 2 mm.

[2] *Zone extérieure colorée.* — La coloration se produit dans la partie extérieure non éclairante de la flamme. Dans ce cas, la boucle de fil de platine doit être placée horizontalement à environ 1 millimètre de la flamme.

[3] *Flamme colorée.* — La coloration se produit au-dessus de la partie médiane de la flamme. La boucle de platine se place horizontalement dans la partie la plus chaude de la zone extérieure.

Toutes les substances pouvant produire la coloration de la flamme sont rangées en trois catégories d'après leur volatilité :

(I) Certains acides ;

(II) Les alcalis ;

(III) Les terres alcalines, auxquelles on peut également ajouter le cuivre (IV).

sur les réactions qui se produisent. Si l'on n'a pas le gaz à sa disposition, on doit se servir d'un chalumeau porté par un support afin d'avoir les deux mains libres. L'essai est alors tenu d'une main, et le verre de couleur de l'autre.

On peut rechercher ces diverses substances en les plaçant dans la flamme, comme il a été indiqué.

I. — ACIDES

45. — (a) *Acide azotique et acide azoteux :* Ces acides colorent le bord de la flamme en vert bronze avec un liseré orangé. L'essai est d'abord desséché dans la flamme, puis mouillé, soit avec de l'acide chlorhydrique, soit avec une dissolution de bisulfate de potassium, suivant que l'on veut rechercher l'acide azoteux ou l'acide azotique. Les composés de l'ammonium et du cyanogène donnent une réaction identique, mais beaucoup plus faible.

46. — (b) *Acide phosphorique :* Colore le bord de la flamme en vert jaune tirant sur le gris lorsque l'essai a été mouillé d'acide sulfurique. En présence de l'acide borique, l'acide phosphorique ne peut être décelé que par la coloration verte que l'on obtient en chauffant l'essai, préalablement humecté d'une dissolution d'acide hydrofluosilicique, dans la flamme de l'hydrogène. Pour effectuer cet essai, il est nécessaire que l'hydrogène se dégage d'un orifice en platine ; on peut employer le petit tube du chalumeau (n° 27).

47. — (c) *Acide borique :* Belle coloration verte de la zone extérieure, coloration qui est à ce point intense que l'acide borique peut être décelé même lorsqu'il se trouve en présence d'une quantité très notable d'acide phosphorique. Les borates, pour cet essai, doivent être préalablement décomposés par l'acide sulfurique (n° 26).

48. — (d) *Acide molybdique :* Coloration vert jaunâtre de la flamme, semblable à celle que donnent les sels de baryum (n° 79).

49. — (e) *Acide chlorhydrique et chlorures :* Humectées d'acide sulfurique, ces substances donnent une très faible coloration verdâtre à la zone extérieure de la flamme ; cette coloration n'apparaît que pendant un instant très court et généralement échappe à l'observation.

II. — ALCALIS

50. — (a) *Potassium :* Le potassium colore en bleu grisâtre la zone extérieure de la flamme et en violet rose la flamme elle-même. La coloration paraît violette lorsqu'on regarde à travers un verre bleu [1] (recherche en présence du

[1] Cartmell, *Philosophical Magazine*, mai 1858, p. 328.

sodium), violette à travers un verre violet et vert bleuâtre à travers un verre vert. Le potassium est décelé en présence du lithium à l'aide du verre vert ou d'un verre bleu très épais, ou encore en faisant usage du prisme à indigo. La flamme du potassium est visible à travers toute l'épaisseur du prisme, tandis que la flamme du lithium disparaît dès qu'une certaine épaisseur du prisme est interposée. Ce point du prisme est déterminé d'avance à l'aide d'une expérience préparatoire faite avec du chlorure de lithium ; toute la partie du prisme située au-delà de ce point repéré laisse passer seulement les rayons colorés du potassium [1]. A la place de la solution d'indigo, Cornwall indique l'emploi d'une dissolution aqueuse de permanganate de potassium qui pourra servir pendant plusieurs mois, à la condition toutefois que le prisme soit tenu toujours bien horizontalement afin que le liquide ne vienne pas au contact du bouchon de liège ou de caoutchouc qui sert à le fermer. Le dépôt brun qui se forme sur le verre au bout d'un certain temps est très facilement enlevé ; il suffit de vider le liquide et de laver l'intérieur du prisme avec de l'eau acidulée très

[1] Bunsen, *Ann. Chem. Pharm.*, CXI, p. 267.

fortement par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

L'essai est humecté d'acide sulfurique, séché, puis introduit pendant très peu de temps dans la flamme. Les composés organiques, susceptibles de se carboniser, doivent être préalablement décomposés par la combustion et donnent alors une coloration violette à la flamme ; mais les rayons rouges et violets émis par le fil de platine incandescent ne doivent pas être confondus avec la réaction des composés du potassium ; dans ce cas particulier, la coloration s'étend depuis l'essai jusqu'à la pointe de la flamme.

51. — (b) *Sodium :* Le sodium communique à la flamme une coloration jaune qui, lorsque le sodium domine, apparaît bleue à travers le verre bleu, mais devient invisible lorsqu'il y a moins de sodium. Vue à travers un verre vert, la flamme présente une coloration jaune orangé qui est caractéristique pour le sodium et ses composés. Si un cristal de bichromate de potassium est tenu tout près de la flamme du sodium, ce cristal paraît incolore ; de même une tache rouge d'iodure de mercure sur le papier paraît blanche avec une légère teinte fauve.

L'essai est humecté d'acide sulfurique, séché

et puis placé dans la partie la plus chaude de la flamme (nos 33 et 58).

52. — (c) *Lithium :* Le lithium donne à la flamme une coloration rouge carmin qui paraît violet rouge à travers le verre bleu, rouge carmin à travers le verre violet, mais qui disparaît lorsqu'on regarde avec un verre vert. En présence du sodium, l'interposition d'un verre bleu permet de découvrir la coloration du lithium. En présence du potassium, la méthode suivante, due à Bunsen[1], peut être employée. L'essai est placé dans la région de fusion de la flamme d'un bec Bunsen et la coloration obtenue est examinée à travers le prisme à indigo ; on examine en même temps la coloration donnée par un sel de potassium pur placé dans la partie correspondante de la flamme opposée à l'essai. Examinée à travers les parties les plus minces de la solution d'indigo, la coloration du lithium paraît plus rouge que la coloration produite par le potassium ; examinées à travers les parties les plus épaisses, les deux colorations paraissent également rouges lorsque la proportion de lithium est très faible comparée à la quantité de potassium. Si le lithium domine dans

[1] Bunsen, *loc. cit.*

l'essai, l'intensité de la coloration rouge diminue rapidement à mesure que l'on déplace le prisme, tandis que la coloration du potassium pur est toujours aussi nette en chaque point. Par ce procédé, un millième de lithium peut être décelé dans un sel de potassium. La présence du sodium en très grand excès modifie cette réaction, mais très légèrement (n° 59).

Le potassium et le lithium ne pourront pas être confondus avec le strontium, si l'essai a été traité comme on l'a indiqué pour le potassium, parce que les composés du strontium ne sont pas volatilisés à la basse température ainsi obtenue.

III. — TERRES ALCALINES

L'essai est, à plusieurs reprises, humecté d'acide sulfurique, séché et placé dans la partie la plus chaude de la zone extérieure de la flamme. Après que les alcalis ont été volatilisés, les réactions ci-après peuvent se produire :

53. — (a) *Baryum :* Le baryum communique à la flamme une coloration vert jaunâtre qui, regardée à travers un verre vert, paraît vert bleuâtre. Si cette coloration verte se produit dans une flamme colorée en rouge (rouge brique pour le calcium et rouge écarlate pour le strontium),