l'essai doit être humecté à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique et placé, encore humide, dans la partie la plus chaude de la flamme. Lorsqu'aucune coloration vert bleuâtre n'apparaît plus en regardant à travers le verre vert, c'est que le chlorure de baryum est volatilisé et on procède alors à la recherche du calcium.

54. — (b) *Calcium :* Le calcium donne à la flamme une coloration rouge jaunâtre qui, pendant que l'essai se volatilise (autrement dit lorsque la dernière trace d'acide chlorhydrique a disparu), paraît vert pinson lorsqu'on interpose un verre vert. Le strontium, dans les mêmes conditions, donne, pendant un court instant, une coloration jaune foncé (n° 29).

55. — (c) *Strontium :* Ce corps est caractérisé par la coloration rose pourpre que l'on aperçoit à travers le verre bleu lorsque l'essai, préalablement humecté d'acide chlorhydrique, émet des vapeurs dans la flamme. Dans les mêmes conditions, le calcium donne une coloration gris verdâtre foncé (n° 53).

IV. — CUIVRE

56. — Le chlorure de cuivre (n° 40) donne une coloration bleu de ciel, tandis que l'azotate colore

la flamme en vert. Tous les essais douteux peuvent être vérifiés en combinant ces deux réactions (n° 69).

AUTRES SUBSTANCES

57. — Les autres corps susceptibles de colorer la flamme tels que l'arsenic, l'étain, le plomb, le mercure et le zinc, principalement à l'état de chlorure, colorent, d'une manière plus ou moins intense, du bleu jusqu'au vert, la zone extérieure de la flamme ; mais ces réactions n'ont pas une grande valeur au point de vue analytique. Dans tous les cas, on peut éviter ces colorations en humectant l'essai d'acide sulfurique. Il est toutefois préférable de procéder à un essai sur le charbon pour découvrir les métaux qui peuvent donner des enduits avant de rechercher les alcalis et les terres alcalines au moyen de la coloration de la flamme.

RECHERCHE DES ALCALIS DANS LES SILICATES

58. — Dans le but de déceler la présence des alcalis dans les silicates, il suffit de décomposer l'essai, sur le fil de platine, avec un peu de gypse pur ; il se forme du silicate de calcium et des sul-

fates alcalins volatils. Si, au contraire, on veut rechercher les terres alcalines, la décomposition de l'essai doit s'effectuer à l'aide du carbonate de sodium. On fond la susbtance à examiner avec le réactif dans la cuiller de platine et la masse fondue est traitée par l'eau ; le résidu est alors soumis à l'action de l'acide chlorhydrique afin de précipiter la silice et la solution filtrée est examinée à la flamme.

EXAMEN DE LA SUBSTANCE AVEC LES RÉACTIFS

A]. RÉACTIONS OBTENUES AVEC LE CARBONATE DE SODIUM

59. — Indépendamment de son emploi pour obtenir la réduction de certains oxydes métalliques, comme il a été indiqué au paragraphe 23, le carbonate de sodium fondu est utilisé avec certaines substances qui, sous l'action de ce réactif, forment des composés qui, dans certains cas, sont fusibles et dans d'autres infusibles. La substance à essayer, finement pulvérisée, est mélangée avec le carbonate, puis légèrement humectée et enfin placée dans une petite cavité pratiquée sur un morceau de charbon. On commence d'abord par chauffer légèrement afin de dessécher l'essai, puis

ensuite on chauffe aussi fortement que possible.

Les oxydes suivants, dans ces conditions, font effervescence et donnent lieu à des composés fusibles :

Silice. — Elle fond en produisant une petite masse vitreuse restant transparente lorsqu'elle est froide si l'on n'a pas mis un excès de carbonate (n° 51).

Anhydride titanique. — Fond en donnant une perle jaune foncé tant qu'elle est chaude ; cette perle devient trouble et cristalline à froid.

Anhydride tungstique et anhydride molybdique. — Sont absorbés par le charbon après dégagement d'acide carbonique (n°s 20 et 16).

Oxyde de tantale, anhydride vanadique et anhydride niobique. — Forment des composés fusibles qui pénètrent dans le charbon.

Indépendamment de ces oxydes, les sels de *baryum* et de *strontium* forment aussi avec le carbonate de sodium des composés fusibles qui sont absorbés par le charbon. La *chaux*, la *magnésie*, l'*alumine*, la *zircone*, la *thorine*, l'*yttria* et la *glucine*, ainsi que les oxydes de *cérium* et d'*urane*, ne sont pas attaqués ; ils restent sans changement, tandis que le carbonate de sodium est absorbé par le charbon.

60. — Le carbonate de sodium est également utilisé pour déceler la présence :

(*a*) Des composés du *soufre*, du *sélénium* et du *tellure* qui forment avec lui une masse fondue produisant une tache noire ou brune sur une pièce d'argent humide (n° 71).

(*b*) Des composés du *manganèse* et du *chrome* qui, avec le carbonate de sodium seul, ou mieux avec addition d'azotate de sodium, donnent une masse colorée. Les composés du manganèse donnent la coloration verte du manganate, et ceux du chrome la coloration jaune des chromates (numéros 62 et 17).

La liste détaillée des diverses réactions que l'on obtient avec le carbonate de sodium est donnée pages 237 et suivantes de la table indiquant les réactions données au chalumeau par les oxydes métalliques.

B]. RÉACTIONS OBTENUES AVEC LA SOLUTION D'AZOTATE DE COBALT

61. — Les substances qui, après avoir été chauffées sur le charbon dans la flamme d'oxydation, restent blanches ou presque blanches (voir paragraphe 21) sont humectées avec une solution d'azotate de cobalt et ensuite fortement chauffées. Si la substance est assez poreuse pour absorber le liquide, on la mouille avec une goutte de solution et on la place dans la flamme en la tenant avec la pince à bouts de platine. Dans le cas contraire, on la pulvérise, on la mouille ensuite avec une goutte de solution et, pour la chauffer, on la place dans une petite cavité pratiquée sur un morceau de charbon. La coloration que peut prendre l'essai n'est visible qu'à chaud et à la lumière du jour.

Dans la classe des oxydes terreux, l'alumine et la magnésie donnent lieu à des réactions caractéristiques : une coloration d'un bleu plus ou moins pur, mais sans éclat, indique l'alumine (n° 21) ; une coloration rose indique la magnésie (n° 55). Ces réactions sont masquées par la présence d'oxydes métalliques colorés qui habituellement produisent une coloration noire ou grise. Il y a lieu de remarquer que quelques silicates, borates et phosphates produisent une coloration bleue lorsqu'on les chauffe avec la solution d'azotate de cobalt ; mais les sels que ces acides forment avec les alcalis sont fusibles, tandis que les sels des oxydes terreux sont infusibles.

Parmi les métaux lourds, les composés du zinc et de l'étain donnent des colorations caractéris-

tiques. Après avoir préalablement chauffé l'essai sur le charbon dans la flamme de réduction, on humecte l'enduit formé avec la solution d'azotate de cobalt et on chauffe ensuite fortement dans la flamme d'oxydation. L'oxyde de zinc prend une couleur jaune verdâtre, et l'oxyde d'étain une couleur vert bleuâtre (n°s 10 et 9).

En dehors des substances qui viennent d'être signalées, il en est d'autres qui, chauffées avec la solution d'azotate de cobalt, subissent un changement de couleur ; mais ces colorations ne sont, toutefois, pas toujours suffisantes pour caractériser nettement la substance essayée. Ces colorations sont les suivantes :

Bleue : *Alumine ;* beau bleu, infusible.
Silice et silicates ; bleu foncé ; noire lorsqu'il y a un excès de solution d'azotate de cobalt. De petites parcelles placées dans la partie la plus chaude de la flamme fondent et donnent un verre bleu rougeâtre.
Phosphates, silicates et borates alcalins ; donnent un verre bleu.

Verte : *Oxyde de zinc ;* vert jaunâtre.
Anhydride titanique ; vert jaunâtre.
Oxyde d'étain ; vert bleuâtre.
Oxyde d'antimoine ; vert sale.

Incarnat : *Magnésie ;* incarnat pâle.
Oxyde de tantale ; à chaud, gris clair ; à froid, incarnat.

Violette : *Zircone ;* violet sale.
Phosphate et arséniate de magnésium ; fondent et deviennent violet rouge.

Brune : *Baryte ;* à chaud, brun rougeâtre ; à froid, incolore.

Grise : *Glucine ;* gris bleuâtre clair.
Anhydride niobique ; gris brunâtre.
Chaux ; gris.
Strontiane ; du gris foncé au noir.

c]. RÉACTIONS OBTENUES AVEC L'HYPOSULFITE DE SODIUM

62. — Tous les métaux précipités par l'hydrogène sulfuré lorsqu'on opère par voie humide passent également à l'état de sulfure lorsqu'on les chauffe avec de l'hyposulfite de sodium pulvérisé. La substance mélangée avec le réactif doit être chauffée dans le tube fermé d'un bout. Lorsque l'hyposulfite a été décomposé, ce qu'il est facile de reconnaître à l'odeur d'hydrogène sulfuré qui se dégage, la couleur de l'essai fondu, due au sulfure formé, est très facile à reconnaître. Dans beaucoup de cas, la réaction est activée par l'addition d'une petite quantité d'acide oxalique.

Comme l'hyposulfite contient une grande quantité d'eau de cristallisation, il est nécessaire de chasser d'abord la majeure partie de cette eau ; à cet effet, lorsqu'on commence à chauffer, on doit tenir le tube horizontal afin d'éviter qu'il ne se brise et on ferme son orifice avec un tampon de coton cardé.

Une autre méthode pour produire ces réactions consiste à mélanger par parties égales la substance à essayer et le réactif et à en former une pâte avec une goutte d'eau ; cette pâte est ensuite placée sur une plaque de gypse ou, à défaut, sur la plaque d'aluminium et enfin chauffée dans une bonne flamme de réduction en soufflant doucement dans le chalumeau. La production des sulfures se produit comme dans le tube fermé d'un bout, mais on a, en outre, d'autres réactions (coloration de la flamme, formation d'enduits) qui viennent confirmer les premières indications.

Les réactions des divers métaux traités par l'hyposulfite sont données dans le tableau suivant en même temps que les réactions obtenues avec le borax. Les indications données par les deux méthodes se complètent l'une par l'autre.

Métaux	*Couleur des sulfures obtenus avec l'hyposulfite de sodium.*	*Coloration des perles obtenues avec le borax sur le fil de platine (perle de borax)*	
		Flamme d'oxydation	*Flamme de réduction*
Antimoine	premièrement rouge, ensuite noir	incolore	grise ou incolore
Argent	noir	incolore	grise ou incolore
Arsenic	jaune	—	—
Bismuth	noir	incolore	grise ou incolore
Cadmium	à chaud rouge cinabre ; à froid jaune	incolore	grise ou incolore
Chrome	vert	vert pré	vert émeraude
Cobalt	noir	bleue	bleue
Cuivre	noir	vert bleuâtre	brune
Etain	brun	incolore	incolore
Fer	noir	jaune	vert bouteille
Manganèse	vert clair	violet rougeâtre	incolore
Mercure	noir	—	—
Molybdène	brun	incolore	brune
Nickel	noir	brun rougeâtre	grise ou incolore
Or	noir	réduction sans dissolution	
Platine	noir	réduction sans dissolution	
Plomb	noir	incolore	grise ou incolore
Thallium	noir	incolore	incolore
Uranium	noir	jaune	vert bouteille
Zinc	blanc	incolore	grise ou incolore