D]. RÉACTIONS OBTENUES AVEC L'IODURE DE SOUFRE

63. — L'essai est mélangé avec un volume égal d'iodure de soufre et placé ensuite sur le bord d'une plaque de gypse; on chauffe dans la flamme d'oxydation [1]. Les dépôts ou enduits obtenus ont les couleurs suivantes :

Rouge orangé (disparaît sous l'action des vapeurs d'ammoniaque et réapparaît sous l'action des vapeurs d'acide chlorhydrique). *Antimoine.*

Chamois (disparaît sous l'action des vapeurs d'ammoniaque et réapparaît sous l'action des vapeurs d'acide chlorhydrique). *Arsenic.*

Jaune de chrome. *Plomb.*

[1] Wheeler et Luedeking, *Trans. Saint-Louis Academy of Science*, 1886, vol. VI, p. 676. Les enduits d'iodure ont été décrits pour la première fois par Bunsen (1866) dans son traité des réactions de la flamme (§ 73, 75, etc.) avec d'autres réactions formant une méthode d'analyse très précise dans laquelle la flamme du bec Bunsen est employée. Kobell (1872) a utilisé les réactions de l'iode, obtenues à l'aide de la flamme du chalumeau, en se servant d'iodure et de sulfure de potassium. Haanel (1882) a développé cette méthode en employant l'acide iodhydrique et une plaque de gypse comme support. Moser a employé le même réactif, tandis que Wheeler et Luedeking (1885) l'ont remplacé par la teinture d'iode plus facile à préparer. Dans le but de remplacer ce réactif liquide par un réactif solide plus commode à manier, Hutchings s'est servi de l'iodure et du sulfure de cuivre (avec une plaque d'aluminium comme support). Casamajor a obtenu d'excellents résultats avec l'iodure d'argent (dans un tube ouvert d'environ 10 centimètres de longueur). Plus récemment, Wheeler et Luedeking ont indiqué l'emploi de l'iodure de soufre. Ce dernier procédé, qui est le meilleur, est décrit ici dans tous ses détails.

Jaune brunâtre. *Etain.*

Jaune clair à chaud et jaune grisâtre foncé à froid (tout près de l'essai). *Argent.*

Jaune et écarlate; le jaune passe à l'écarlate au bout d'un certain temps et plus rapidement si on frotte l'enduit. *Mercure.*

Il se produit une série de colorations : premièrement orangée, suivie du jaune de l'iodure, enfin blanche, bleu clair, verte et noire. *Thallium.*

Brun rougeâtre. *Sélénium.*

Brun noirâtre (disparaît sous l'action des vapeurs d'ammoniaque et réapparaît sous l'action des vapeurs d'acide chlorhydrique). *Tellure.*

Brun chocolat, quelquefois bordé de parties rouges auprès de l'essai (devenant rouge clair lorsque l'enduit est exposé aux vapeurs d'ammoniaque). *Bismuth.*

Brun verdâtre avec bordure verte; l'enduit brun passe au vert foncé, surtout lorsque l'on souffle l'haleine sur le dépôt. *Cobalt.*

Bleu d'outremer foncé tout près de l'essai (l'enduit est un oxyde Mo^2O^5). *Molybdène.*

Bleu verdâtre foncé (oxyde Tu^2O^5). *Tungstène.*

Blanc. *Cuivre.*

Blanc. *Zinc.*

Blanc. *Cadmium.*

Ces trois derniers métaux doivent être chauffés sur le charbon, ou, si l'on emploie une plaque de gypse, il faut préalablement la recouvrir de noir de fumée; sans cette précaution, l'enduit blanc ne

serait pas visible. L'enduit brun produit uniquement par le réactif disparaît au bout de quelques minutes. Dans ces essais, il se forme autour de la substance un enduit noir plus ou moins abondant qui est un dépôt de sulfure et dont la formation est due à l'excès de soufre nécessaire pour décomposer la substance.

A cause de la similitude d'aspect que présentent beaucoup de ces enduits, ce procédé est très délicat et ne peut guère convenir pour l'examen de mélanges, mais il est employé avec avantage pour confirmer les résultats obtenus par d'autres procédés. L'essai du molybdène est très caractéristique ; la méthode est également très bonne pour rechercher l'étain en présence du zinc. Il est utile de comparer les enduits obtenus avec ceux de sulfure décrits dans le paragraphe précédent ; s'ils ont été obtenus sur la plaque de gypse, on peut les transformer directement en iodures en les chauffant avec de l'iode dans la flamme d'oxydation.

E]. RÉACTIONS OBTENUES AVEC LE BISULFATE DE POTASSIUM OU AVEC L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ

64. — Pour la recherche des acides volatils, on chauffe une petite quantité de la substance avec

le bisulfate de potassium ou avec l'acide sulfurique concentré (si l'on emploie ce dernier réactif, il ne faut pas chauffer jusqu'au point d'ébullition de l'acide) et les réactions suivantes peuvent se produire :

[1] **Il se dégage un gaz coloré.**

a] *Vapeurs nitreuses* reconnaissables à leur couleur rutilante et à leur odeur caractéristique. Elles sont produites par les azotates et les azotites. Avec les azotates, la réaction est facilitée par l'addition de tournure de cuivre.

b] *Acide perchlorique*, gaz vert jaunâtre ayant l'odeur du chlore, blanchissant le papier de tournesol et explosif. L'acide perchlorique provient des chlorates traités par l'acide sulfurique ou le bisulfate de potassium [1].

c] *Iode*, reconnaissable à la couleur violette des vapeurs provenant de la décomposition des iodures. Ces vapeurs colorent en bleu un papier enduit d'empois d'amidon. Les iodates [1] donnent cette réaction après addition de sulfate ferreux.

d] *Brome*, vapeurs rouge brun, d'odeur piquante et désagréable, colorant en jaune l'empois d'amidon. Les bromures et les bromates [1] donnent

[1] Les chlorates, iodates et bromates détonent lorsqu'on les chauffe sur le charbon.

cette réaction. La couleur de la vapeur de brome est beaucoup plus visible en regardant dans le tube suivant sa longueur.

[2] **Il se dégage un gaz incolore mais odorant**

65. — a] *Acide sulfureux*, facile à reconnaître à son odeur, indique des sulfites ou des hyposulfites.

b] *Acide chlorhydrique*, produit par les chlorures, reconnaissable à son odeur et aux vapeurs blanches de chlorure d'ammonium qui se forment lorsqu'on approche de l'ouverture du tube un agitateur mouillé d'ammoniaque.

c] *Acide fluorhydrique*, provient des fluorures, a une odeur très piquante et attaque fortement le verre.

d] *Hydrogène sulfuré*, dégagé par les sulfures, noircit le papier imprégné d'une dissolution d'acétate de plomb.

e] *Acide cyanique*, dégagé par les cyanates, odeur piquante caractéristique, provoque les larmes et trouble l'eau de chaux.

f] *Acide acétique*, dégagé par les acétates et facilement reconnaissable à son odeur piquante caractéristique. La substance chauffée avec de l'acide sulfurique et de l'alcool dégage des vapeurs d'éther acétique très odorantes.

[3] **Il se dégage un gaz incolore et inodore.**

66. — a] *Acide carbonique*, chassé de ses combinaisons avec effervescence, trouble l'eau de chaux.

b] *Oxyde de carbone*, brûle avec une flamme bleue, se dégage des oxalates, formiates, cyanures, ferrocyanures et ferricyanures.

c] *Acide chromique*, il se dégage de l'oxygène et le liquide prend une coloration brune ou verte.

d] *Acides organiques*, reconnaissables à ce qu'ils noircissent, phénomène dû à ce fait que le charbon se sépare de la combinaison.

Les acides que cette méthode ne permet pas de caractériser, quoique faciles à reconnaître par d'autres moyens, sont : l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide arsénique, l'acide borique, l'acide silicique, l'acide tungstique, l'acide molybdique et l'acide titanique. Pour ces trois derniers, voir paragraphe 67.

f]. RÉACTIONS OBTENUES AVEC LE ZINC ET L'ACIDE CHLORHYDRIQUE APRÈS DÉCOMPOSITION PRÉALABLE

67. — L'essai finement pulvérisé est additionné d'un mélange de carbonate de sodium et d'azotate de potassium ; le tout est légèrement humecté et

placé dans une petite spirale, de 2 à 3 millimètres de diamètre, formée à l'extrémité d'un fil de platine très fin. Après fusion, l'essai encore chaud est mis dans une capsule de porcelaine, puis mis en contact avec un peu d'eau dans un tube à essai. On ajoute alors quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique et on jette dans le liquide quelques rognures de zinc. Par suite de l'action réductrice de l'hydrogène naissant, les colorations suivantes peuvent se produire :

Bleue, puis verte et finalement brun noirâtre. *Acide molybdique.*
Bleue, puis rouge cuivre. *Acide tungstique.*
Bleue, puis verte et finalement violette. *Acide vanadique.*
Bleue, souvent aussi brune (avec une solution fortement acide). *Acide niobique.*
Verte. *Acide chromique.*
Violette. *Acide titanique.*

CENTRAL LIBRARY

IV

RÉACTIONS DE LA FLAMME

68. — Composition de la flamme. — Bunsen[1] a montré que presque toutes les réactions que l'on obtient au moyen du chalumeau pouvaient être effectuées à l'aide de la flamme non éclairante de la lampe à gaz qu'il a imaginée. Ce brûleur, que montre la figure 17, est muni, à sa partie inférieure, près du pied, d'un anneau percé de trous permettant de régler l'arrivée de l'air et, à sa partie supérieure, d'une cheminée conique, de dimensions telles que la flamme brûle tranquillement.

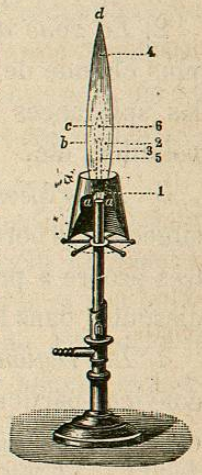

Fig. 17.

Cette flamme, ainsi qu'on le voit sur la figure 17, est formée d'un cône obscur *aba*, d'une enveloppe lumineuse *adac* et d'une pointe brillante *bc* qui n'est pas visible

[1] *Ann. Chem. Pharm.*, CXXXVIII, 257. — *Phil. Mag.* [4], XXXII, 81.