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.

IV

RÉACTIONS DE LA FLAMME

68. — Composition de la flamme. — Bunsen 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.

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.

lorsque les trous par où arrive l'air sont complètement ouverts, mais que l'on obtient facilement en les fermant jusqu'à un certain point.

La flamme ainsi constituée comprend six régions dans lesquelles on peut effectuer des réactions:

- 1] La base de la flamme, en 1, où la température est la plus basse, est utilisée spécialement pour chauffer les mélanges de manière à obtenir les colorations de la flamme produites par les substances les plus volatiles.
- 2] La zone de fusion, en 2; c'est la partie la plus chaude de la flamme dans laquelle on place les substances pour essayer leur fusibilité, leur volatilité, etc.
- 3] La région inférieure d'oxydation, en 3, située sur le bord extérieur de la zone de fusion, est très propre à produire l'oxydation des substances dissoutes dans les perles de fondants vitreux.
- 4] La région supérieure d'oxydation, en 4, convient particulièrement pour opérer le grillage et l'oxydation de toutes les substances qui n'exigent pas une température très élevée. Son action est plus énergique lorsque les trous de tirage sont complètement ouverts.
- 5] La région inférieure de réduction, en 5, sur le bord intérieur de l'enveloppe lumineuse,

tout près du cône obscur. L'action réductrice de cette partie de la flamme n'est pas aussi complète que dans la région suivante, mais elle convient particulièrement pour opérer des réductions sur le charbon et dans les perles de fondants vitreux.

- 6] La région supérieure de réduction, en 6, se trouve au-dessus du cône obscur lorsqu'on règle l'admission de l'air en obturant en partie les trous de tirage; si la pointe brillante est trop grande, il se dépose du noir de fumée sur l'essai, ce qui ne doit jamais se produire. Cette région de la flamme convient surtout pour opérer la réduction des métaux que l'on veut obtenir sous forme d'enduits.
- 69.—Supports.—Comme supports pour placer la substance à essayer, on se sert des objets suivants:
- a] Fil de platine. Ce fil, dont la grosseur doit dépasser à peine celle d'un crin de cheval, doit avoir un décimètre de longueur et son poids ne doit pas dépasser 0,034 gramme. On place le corps à examiner dans une petite boucle, et le fil sert de support pour étudier la fusibilité de la substance, sa volatilité, la coloration de la flamme et aussi pour les essais avec le borax, avec le sel de phosphore et avec le carbonate de sodium.
 - b] Fibre d'amiante. S'emploie à la place

du fil de platine lorsque ce dernier pourrait être attaqué par la substance à examiner; la grosseur de cette fibre doit être à peu près le quart de celle d'une allumette ordinaire. Pour faire adhérer la substance à l'amiante, on humecte légèrement cette dernière.

- c] Baquettes de charbon. Servent à remplacer le support de charbon et se préparent en prenant une allumette dont on coupe le bout soufré; cela fait, on approche de la flamme un cristal de carbonate de sodium, et avec la goutte épaisse qui se forme par fusion on frotte le bois de l'allumette sur les trois quarts de sa longueur. On introduit ensuite lentement ce bois préparé dans la flamme en le tournant autour de son axe; une croûte de carbonate solide se forme à la surface du bois carbonisé; en chauffant ensuite dans la région de fusion, le sel fondu est absorbé par le charbon. Les baguettes de charbon ainsi obtenues sont jusqu'à un certain point préservées de la combustion par la couche de carbonate de sodium fondu qui recouvre leur surface.
- d] Tubes de verre. Ils doivent avoir environ 3 millimètres de largeur, 30 millimètres de longueur et être fermés à une de leurs extrémités.

Lorsque la substance à examiner doit être

maintenue pendant un certain temps dans la flamme de réduction, il est commode de faire usage du support de Bunsen (fig. 18) pourvu de

tiges et de ressorts pouvant s'élever ou s'abaisser à volonté et aussi tourner en tous sens. Les bras horizontaux permettent de soutenir les petits tubes de verre à l'extrémité desquels sont fixés les fils de platine ou les tiges d'amiante; les pinces à ressort sont utilisées pour tenir les tubes à essais.

70.—RÉACTIFS. — Indépendamment des réactifs dont il a été parlé dans le paragraphe5, les

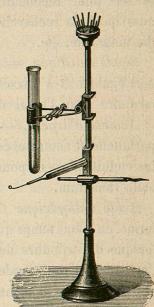


Fig. 18.

suivants sont utilisés pour obtenir les réactions de la flamme par la méthode de Bunsen.

Chlorure stanneux. — La dissolution de ce sel doit être conservée dans un flacon bien bouché; on doit mettre dans la dissolution un morceau d'étain métallique afin d'empêcher la formation de chlorure stannique qui ne conviendrait pas pour l'usage que l'on doit faire de ce réactif. Le chlorure stanneux est un agent puissant de réduction et sert pour reconnaître les divers enduits et aussi pour la recherche de l'or, du molybdène, du tungstène, etc.

Soude caustique. — La dissolution de soude sert également à caractériser les enduits et sert en outre pour l'essai du cobalt, de l'étain, etc.

Azotate d'argent. — Doit être en dissolution parfaitement neutre et est utilisé pour caractériser les enduits et aussi pour la recherche du chrome et du vanadium.

Acide iodhydrique fumant. — Cet acide se forme, en même temps que de l'acidephosphoreux, lorsque du triiodure de phosphore est exposé à l'action de l'air humide. On prépare l'iodure de phosphore en prenant huit parties d'iode que l'on ajoute à une partie de phosphore dans un tube rempli d'acide carbonique; on chauffe le tout jusqu'à la fusion, dès que la combustion qui se produit a cessé. Le tube est ensuite soigneusement fermé et, lorsque la masse s'est solidifiée, on la met dans un flacon à large goulot, peu profond et bien bouché. Pour faire usage de ce réactif, l'enduit à examiner, obtenu sur la partie exté-

rieure d'une petite capsule de porcelaine vernissée, est placé au-dessus du goulot du flacon contenant l'iodure de phosphore et, sous l'action des vapeurs d'acide iodhydrique, l'enduit d'oxyde se transforme en iodure. Si le réactif cesse de dégager des vapeurs, il suffit d'y ajouter un peu d'acide phosphorique anhydre.

On peut également obtenir des iodures en brûlant dans la flamme de la teinture d'iode (solution d'iode dans l'alcool) sur un filament d'amiante et en tenant l'enduit formé au-dessus de cette flamme. En opérant de cette manière, l'enduit prend quelquefois une coloration brune que l'on peut faire disparaître facilement en chauffant légèrement.

Ammoniaque et sulfhydrate d'ammoniaque.

— Ces deux réactifs sont utilisés pour divers essais, principalement pour l'examen des enduits.

Brome. — Ce reactif est conservé dans un flacon bien bouché, à large goulot. Les substances que l'on veut traiter par ce réactif sont placées au-dessus du goulot où elles se trouvent soumises à l'action des vapeurs qui se dégagent. La vapeur de brome en présence de l'eau agit comme oxydant énergique.

Ferrocyanure de potassium. — La dissolu-

tion de ce sel est employée pour la recherche du fer, du cuivre et du molybdène.

Acètate de plomb (sucre de plomb). — Employé pour la recherche du chrome.

Azotate de bismuth. — Sert pour la recherche de l'étain.

Acide acétique. — Employé pour caractériser le chrome, le vanadium, le manganèse et l'uranium.

Cyanure de mercure. — Employé pour la recherche du palladium; réactif employé très rarement.

Eau régale. — Mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique, employé pour l'essai de l'or, du platine, etc.

Dans ces sortes d'essai, on doit employer de très petites quantités de substance. Les corps qui décrépitent sont d'abord finement pulvérisés, puis placés sur un petit morceau de papier à filtre humide d'environ 1 centimètre carré que l'on place entre deux petits anneaux en fil fin de platine. On brûle le papier, qui forme alors une croûte assez consistante pour pouvoir être placée dans la flamme sans aucune difficulté.

MÉTHODE D'ESSAI

A.] — Manière dont se comporte la substance lorsqu'on la chauffe

71. — En chauffant la substance à essayer, les phénomènes suivants peuvent se produire :

1] La substance devient incandescente lorsqu'on la place dans la partie la plus chaude de la flamme.

2] La substance fond, soit à basse température, soit à une température plus élevée. On doit soigneusement observer si l'essai se boursoufle, s'il change de couleur, s'il diminue de volume, ou enfin s'il devient transparent après refroidissement.

3] La substance se volatilise et dégage une odeur.

4] La substance colore la flamme. Les substances susceptibles de colorer la flamme, lorsqu'elles sont placées dans la zone supérieure de réduction, produisent une coloration dans la région supérieure d'oxydation. Les mélanges contenant des substances susceptibles de colorer la flamme doivent d'abord être placés dans la partie la plus basse et la moins chaude de la flamme, de manière à ce que les subs-

tances les plus facilement volatiles se réduisent les premières en vapeurs.

B.] - Oxydation et réduction

72.—1] Perles.— L'oxydation et la réduction des perles s'effectuent en les plaçant, supportées par un fil de platine, soit dans la région inférieure d'oxydation, soit dans la zone inférieure de réduction.

2 Réduction dans les petits tubes de verre. — La substance, parfaitement desséchée, est chauffée avec du carbonate de sodium et du carbone (noir de fumée obtenu par la combustion de l'essence de térébenthine) ou avec du sodium métallique, ou encore avec du magnésium dans un tube de verre mince fermé à une de ses extrémités et ayant environ 3 millimètres de diamètre et 3 centimètres de longueur. Le sodium doit être soigneusement essuyé avec du papier à filtre de manière à enlever l'huile de naphte ou l'essence de pétrole qui le mouille, puis on le roule entre les doigts pour en former un petit cylindre que l'on introduit au milieu de la substance placée à l'intérieur du tube. Le magnésium s'emploie sous forme de petits fragments de fil. Le petit tube est ensuite chauffé presque jusqu'au point de fusion du verre et, à ce moment, la masse devient alors incandes cente. Après refroidissement, le tube est brisé afin de retirer le contenu, qui sera utilisé pour des essais ultérieurs.

3] Réduction sur les baquettes de charbon. — La substance pulvérisée est mélangée avec une goutte de carbonate de sodium fondu de manière à former une espèce de bouillie; cette pâte, dont le volume doit être à peu près celui d'un grain de moutarde, est d'abord fondue dans la région inférieure d'oxydation de la flamme, puis placée dans la partie la plus chaude de la région inférieure de réduction de la flamme. Dès que la réduction est effectuée, ce que l'on reconnaît à la vive effervescence qui se produit, on amène l'essai, pour le refroidir, dans le cône obscur de la flamme. L'extrémité de la baguette portant l'essai est alors coupée et placée, avec quelques gouttes d'eau, dans un mortier d'agate où on le lave pour le séparer du charbon; le produit obtenu est alors examiné par les méthodes habituelles.

C.] - Enduits ou dépôts obtenus sur la porcelaine

73.—Les corps volatils, réductibles par l'hydrogène ou par le charbon, peuvent être séparés de leurs composés sous forme de dépôts ou d'enduits se formant sur la porcelaine, soit à l'état métallique, soit à l'état d'oxydes. Ces enduits peuvent être facilement transformés en iodures, sulfures ou autres composés qui présentent des propriétés caractéristiques. Ces enduits, plus épais vers le milieu, ont une épaisseur qui diminue graduellement et ne forme plus sur les bords qu'une efflorescence légère; il est nécessaire, par suite, de faire une distinction entre les parties épaisses et les parties minces de l'enduit. Ces réactions sont si sensibles que, dans la plupart des cas, 0,1 milligramme à 1 milligramme de matière suffisent pour produire ce dépôt.

Les dépôts qui peuvent se produire sont les suivants :

A] Dépôt métallique. — Pour obtenir ces dépôts, l'essai, placé sur une fibre d'amiante, est tenu d'une main et chauffé dans la zone supérieure de réduction de la flamme dans la partie où cette dernière n'est pas très large; de l'autre main on tient une capsule en porcelaine mince, vernissée extérieurement, de 10 à 12 centimètres de diamètre et remplie d'eau que l'on place également dans la zone supérieure de réduction de la flamme, un peu au-dessus de l'essai. Le métal réduit se

dépose alors sous forme d'enduit noir, mat ou brillant suivant les cas.

En traitant ce dépôt métallique avec de l'acide azotique étendu, contenant environ 200/0 d'acide, les réactions ci-après peuvent être obtenues :

Le dépôt se dissout immédiatement.	Plomb. Cadmium. Zinc. Indium.
Le dépôt se dissout lentement	Bismuth. Mercure. Thallium.
Le dépôt est insoluble	Tellure. Sélénium. Antimoine. Arsenic.

B] Dépôt d'oxyde. — La capsule de porcelaine est placée dans la région supérieure d'oxydation de la flamme; le reste de l'opération s'effectue comme pour obtenir les dépôts métalliques.

L'enduit d'oxyde est essayé ensuite:

- [a] Avec le chlorure stanneux seul;
- [b] Avec le chlorure stanneux, auquel on ajoute ensuite de la soude caustique;

[c] Avec une solution neutre d'azotate d'argent, puis avec un courant de gaz ammoniac 1.

C] Dépôt d'iodure. — Ce dépôt d'iodure s'obtient en soumettant le dépôt d'oxyde à l'action des vapeurs d'acide iodhydrique, qui se dégagent du flacon où le réactif est conservé. Le dépôt d'iodure obtenu est ensuite essayé:

[a] En soufflant l'haleine sur le dépôt;

[b] En le soumettant à l'action des vapeurs d'ammoniaque 2.

D] Dépôt de sulfure. — Obtenu en soumettant le dépôt d'iodure à l'action d'un courant d'air chargé de vapeurs de sulfure d'ammonium, et en chassant l'excès de réactif en chauffant légèrement la capsule. Le dépôt de sulfure est ensuite essayé au point de vue de sa solubilité:

[a] Dans l'eau, en y ajoutant une goutte d'eau;

[b] Dans le sulfure d'ammonium, en plaçant au contact une goutte de réactif.

On produit les vapeurs d'ammoniaque à l'aide d'un flacon contenant une dissolution d'ammoniaque dans laquelle plonge un tube par lequel on souffle, tandis que l'air chargé de vapeurs ammoniacales sort par un autre tube qui ne dépasse pas le bouchon qu'il traverse.

² Les dépôts d'iodure indiqués dans le paragraphe 63, ainsi que ceux des corps non volatils, peuvent être obtenus sur la por celaine en plaçant l'essai, mélangé avec de l'iodure de soufre, sur une fibre d'amiante et en chauffant dans la région supérieure d'oxydation de la flamme.

RÉACTIONS DES DIVERS ÉLÉMENTS

74. — Les corps qui peuvent être caractérisés par les réactions de la flamme, d'après la manière dont ils se comportent dans la flamme d'oxydation et dans la flamme de réduction, sont groupés de la manière suivante:

A] Métaux réductibles se déposant sous forme d'enduit sur la porcelaine;

B] Métaux réductibles mais ne produisant pas de dépôt ;

C] Corps plus faciles à caractériser par les réactions que donnent leurs composés.