## RECHERCHE SPÉCIALE DE CERTAINS ÉLÉMENTS EN COMBINAISON

109. — Méthodes d'essais. — Les réactions décrites dans les chapitres précédents sont suffisantes pour permettre de reconnaître les composés chimiques simples. Toutefois, lorsqu'on se trouve en présence de composés complexes, que l'on rencontre fréquemment dans les analyses, les indications données précédemment sont presque toujours insuffisantes car, les réactions, données par les divers éléments qui peuvent se trouver réunis dans la substance à examiner, sont, dans beaucoup de cas, modifiées ou cachées par suite de la présence d'autres corps.

Par exemple, le minerai connu sous le nom de bournonite, qui contient non seulement du plomb, mais aussi de l'antimoine, du cuivre et du soufre, donne des réactions qui diffèrent entièrement de RECHERCHE DES ÉLÉMENTS EN COMBINAISON 149

celles que présentent les composés du plomb. En effet, ces derniers produisent un enduit jaune citron à chaud et jaune soufre à froid, en même temps que l'on obtient un globule métallique très malléable. La bournonite, au contraire, traitée dans les mêmes conditions, donne premièrement un enduit blanc d'oxyde d'antimoine, bientôt suivi d'enduits d'antimoniate de plomb, de sulfate de plomb et d'oxyde de plomb, de telle sorte que l'enduit le plus près de l'essai a une couleur jaune foncé qui ressemble beaucoup à un enduit de bismuth. Le globule qui reste est ordinairement noir et cassant et donne avec le borax, dans la flamme d'oxydation, une perle qui est verte à chaud et bleue à froid; dans la flamme de réduction, cette perle ne devient pas toujours brune et opaque, comme on pourrait s'y attendre; mais elle est souvent grise par suite de l'antimoine qu'elle contient.

Dans ces conditions, il est souvent possible de reconnaître la plupart, si ce n'est tous les éléments, qui entrent dans la composition d'un mélange, par un examen minutieux des diverses réactions et en comparant les résultats obtenus avec ceux que donnent d'autres substances. Il arrive très souvent, toutefois, que la méthode d'essai doitêtre considérablement modifiée et que,

dans certains cas, il devienne nécessaire d'employer la voie humide pour élucider certains points douteux.

Le présent chapitre contient une description du mode d'essai à employer dans les cas particuliers où la méthode habituelle doit être modifiée pour la recherche de certains éléments lorsqu'ils se trouvent en présence d'autres corps. On y trouvera les réactions les plus importantes qui permettront de déterminer certains éléments que l'analyse au chalumeau ne caractériserait pas suffisamment. Pour faciliter les recherches, les diverses substances sont disposées dans l'ordre alphabétique.

110. — Acide azotique. — En chauffant la substance parfaitement desséchée (n° 36) dans un petit matras avec du bisulfate de potassium, il se dégage des vapeurs rutilantes de peroxyde d'azote. Si l'on introduit dans le col du matras, qui, à cet effet, devra être assez long, une bande de papier imprégnée d'une dissolution de sulfate ferreux, ce papier, en présence de l'acide azotique, deviendra jaune ou brun.

Comme le chlore donne la même réaction, il est nécessaire, lorsque la substance à essayer peut contenir des composés chlorés, de remplacer le bisulfate de potassium par de la litharge ne contenant pas de peroxyde de plomb. La litharge absorbe d'abord l'acide azotique, mais l'abandonne lorsqu'on chauffe à une température plus élevée.

111.—Acide phosphorique.—Pour les réactions de l'acide phosphorique, voir les paragraphes 46 et 107.

La substance pulvérisée est placée dans un petit tube à essai fermé d'un bout avec un morceau de fil de magnésium d'environ 5 millimètres de longueur ou avec un fragment de sodium, en ayant soin que ces corps soient complètement noyés dans la substance à essayer. En chauffant, la masse devient incandescente et il se forme du phosphure de magnésium ou de sodium. En brisant le tube, on peut retirer son contenu que l'on mouille avec de l'eau; aussitôt il se dégage l'odeur caractéristique de l'hydrogène phosphoré (nº 64).

112. - Ammonium. - La substance est mélangée avec du carbonate de sodium ou de la potasse caustique et ensuite chauffée dans un tube fermé d'un bout. L'ammoniaque se dégage et se reconnaît à son odeur et aux vapeurs qu'elle produit lorsqu'une baguette de verre mouillée d'acide chlorhydrique est tenue tout près de l'ouverture du tube.

Il ne faut pas oublier que les composés organiques

contenant de l'azote, traités de cette manière, se décomposent en produisant également des vapeurs ammoniacales.

113. — Antimoine. — Pour les réactions de l'antimoine et de ses composés, voir les paragraphes 11, 16, 25, 62, 63 et 78, ainsi que le nº 16 du tableau page 244.

Pour découvrir l'antimoine en présence d'autres métaux donnant des vapeurs, l'enduit obtenu sur le charbon est mouillé avec une goutte d'acide iodhydrique que l'on prépare en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau contenant de l'iode en suspension. En chauffant de nouveau, après cette opération, l'enduit d'antimoine prend une belle couleur rouge; celui de bismuth devient brun; celui de plomb, jaune clair, et celui de cadmium, blanc. (Haanel. Voirégalement paragraphe 63.)

114. — En présence du plomb et du bismuth, l'antimoine ne peut être caractérisé par l'enduit seul. Dans ce cas, l'essai (nº 45 ou 81) est chauffé sur le charbon avec de l'acide borique fondu, qui dissout les oxydes de plomb et de bismuth, tandis que l'oxyde d'antimoine se dépose sur le charbon. La température ne doit pas être trop élevée.

115. — L'antimoine en présence du cuivre est

d'autant plus difficile à séparer que l'on n'obtient un enduit qu'avec peine. Par exemple, pour la tétraédrite (n° 82), on traite d'abord avec le sel de phosphore jusqu'à ce qu'une partie de l'antimoine passe dans la perle; celle-ci est alors séparée du globule métallique et chauffée sur le charbon, avec un peu d'étain, dans la flamme de réduction. En présence de l'antimoine, la perle devient grise ou noire. [Voir nº 16 du tableau, page 244.] Si la substance à essayer contenait également du bismuth, qui se comporte comme l'antimoine, il faudrait avoir recours aux procédés de la méthode par voie humide.

116. — Oxydes d'antimoine, d'étain et de cuivre. - La substance est traitée avec un mélange de carbonate de sodium et de borax dans la flamme de réduction; le globule métallique formé, séparé de la perle vitreuse, est alors fondu avec 3 à 4 fois son volume de plomb pauvre et un peu d'acide boriq ue dans la flamme de réduction. Le cuivre reste à l'état métallique, l'étain passe dans la scorie et l'antimoine forme un enduit sur le charbon.

117. - Sulfure d'antimoine et sulfure de plomb. - Quoique le sulfure d'antimoine produise la réaction décrite dans le paragraphe 16, il donne

seulement en présence du plomb un enduit très léger d'oxyde d'antimoine. Le résidu, sous forme de poudre blanche, est un mélange de tétroxyde d'antimoine, de sulfate de plomb et d'antimoine de plomb. Pour la recherche de l'antimoine on procède comme il est indiqué au paragraphe 169.

Sulfure d'antimoine et sulfure de plomb ou de bismuth. — Sur le charbon, dans la flamme de réduction, il se forme, près de l'essai, un enduit jaune d'oxyde de plomb ou d'oxyde de bismuth et, au delà, un enduit blanc d'oxyde d'antimoine mélangé avec du sulfate de plomb ou du sulfate de bismuth. L'antimoine est caractérisé comme il est indiqué au paragraphe 169.

118. — Pour découvrir de petites quantités desulfure d'antimoine en présence du sulfure d'arsenic, Plattner indique la métho de suivante. L'essai (n° 23) est chauffé doucement dans un tube fermé d'un bout; le sulfure d'arsenic se volatilise et la majeure partie du sulfure d'antimoine reste sous forme de poudre noire au fond du tube. On coupe ensuite l'extrémité fermée du tube et la substance, chauffée alors dans un tube ouvert, donne la réaction caractéristique de l'antimoine.

119. — Argent. — Pour les réactions de l'argent et de ses composés, voir les para-

RECHERCHE DES ÉLÉMENTS EN COMBINAISON 155 graphes 29, 62, 63, 96 et le n° 17 du tableau, page 246.

L'argent en présence de métaux volatils (bismuth, plomb, zinc, antimoine) est chauffé fortement sur le charbon; après volatilisation de ces métaux, on obtient un globule d'argent entouré d'un enduit rougeâtre. Une forte proportion de plomb ou de bismuth est mieux enlevée par coupellation. L'opération s'effectue de la manière suivante : on mélange de la cendre d'os finement pulvérisée avec un peu de carbonate de sodium et on en fait une pâte épaisse avec de l'eau; cette pâte est ensuite placée dans une cavité pratiquée sur le charbon. La surface de cette pâte est alors légèrement rendue concave et unie à l'aide d'un pilon en agate, puis la masse est séchée en chauffant légèrement. La substance, placée dans cette petite coupelle, est chauffée jusqu'à ce que le bismuth et le plomb soient oxydés complètement et les oxydes formés absorbés plus ou moins complètement par la cendre d'os. L'argent, ou l'alliage, si l'or est également présent, reste sous forme d'un bouton métallique brillant (nº 48).

**120.** — Allié avec le *cuivre*, le *nichel* et autres métaux oxydables mais non volatils, l'argent peut

être découvert en traitant l'essai avec le borax on le sel de phosphore dans la flamme d'oxydation. L'argent seul reste, les autres métaux étant passés à l'état d'oxydes qui sont dissous par le flux. Si la quantité d'argent est petite par rapport à celle des autres métaux, il est préférable d'employer la méthode ci-après qui permet de découvrir l'argent seul ou allié à l'or.

121. — La substance (n° 82) est pulvérisée et placée dans un trou cylindrique pratiqué sur un morceau de charbon; on la mélange avec du borax fondu et pulvérisé et du plomb pauvre. Pour une partie de substance, on ajoute une partie de borax et de 5 à 10 parties de plomb suivant que les métaux non volatils sont en plus ou moins grande quantité. On chauffe avec une forte flamme de réduction jusqu'à ce que le métal forme un globule et que la scorie ne contienne plus de parties métalliques. Cela fait, on chauffe à la flamme d'oxydation que l'on dirige principalement sur le globule métallique. Le soufre, l'arsenic, l'antimoine et autres éléments volatils disparaissent, tandis que le fer, l'étain et le cobalt, ainsi qu'une partie du cuivre et du nickel, s'oxydent et les oxydes formés se dissolvent dans le flux. L'argent, l'or et la majeure partie du cuivre et du nickel restent avec

le plomb et avec le bismuth si ce dernier est présent. Dès que les éléments volatils sont complètement chassés, le plomb lui-même commence à s'oxyder et le globule métallique prend un mouvement de rotation. A ce moment, on laisse refroidir et le globule de plomb est séparé de la masse vitreuse qui l'entoure en brisant cette dernière avec un marteau. Le globule est placé alors sur une coupelle et chauffé de nouveau jusqu'à ce que le mouvement de rotation recommence. Lorsque la substance contient du cuivre et du nickel en grande quantité, le globule se recouvre d'une croûte d'oxydes épaisse et infusible qui empêche l'oxydation de la masse intérieure; dans ce cas, il faut ajouter une petite quantité de plomb pauvre et continuer à chauffer jusqu'à ce que le plomb, le cuivre, le nickel, etc., soient entièrement oxydés. Lorsque l'essai ne contient qu'une petite quantité d'argent, la fin de l'opération se reconnaît à ce que le mouvement de rotation cesse; mais, lorsque l'argent se trouve en plus forte proportion, le globule, au moment où l'opération va être terminée, se recouvre d'une mince pellicule présentant toutes les couleurs de l'arc-en-ciel et, au bout de quelques secondes, le globule prend l'aspect brillant de l'argent pur. Les oxydes de plomb, de

cuivre, etc., ont été absorbés par la cendre d'os et l'argent allié aux autres métaux nobles reste seul. L'or est ensuite recherché en suivant les indications du paragraphe 167.

Le chlorure d'argenttraité sur le charbon avec le carbonate de sodium, est réduit à l'état métallique.

122. — Arsenic. — Les réactions de l'arsenic et de ses composés sont données dans les paragraphes 11, 15, 34, 62, 63 et 79.

Tous les arséniures chauffés dans le tube ouvert donnent un dépôt d'acide arsénieux (voir § 15); la plupart d'entre eux chauffés à la flamme de réduction sur le charbon dégagent l'odeur caractéristique d'arsenic (voir § 34) (n° 73). Lorsque, par suite de la présence du nickel ou du cobalt, l'odeur ne se produit pas, on peut l'obtenir dans la plupart des cas en fondant l'essai avec du plomb pauvre dans la flamme d'oxydation.

123. — Sulfure d'arsenic. — Lorsqu'on le chauffe dans le tube ouvert, il se dégage de l'acide sulfureux et il se forme un sublimé d'acide arsénieux. Pour trouver sûrement l'arsenic dans certaines de

ses combinaisons avec le soufre, l'essai pulvérisé (n° 76) est chauffé avec six fois son volume d'un mélange à parties égales de cyanure de potassium et de carbonate de sodium. Le mélange est introduit dans un petit matras où on le chauffe d'abord doucement, puis plus fortement jusqu'à ce que l'on arrive à la température du rouge. On obtient alors un dépôt métallique d'arsenic sur les parties froides du col du matras. Pour que cette réaction caractéristique se produise, il est nécessaire que la substance à essayer et les réactifs soient parfaitement desséchés. Par conséquent, si des traces d'humidité apparaissent lorsqu'on commence à chauffer, il faut soigneusement les enlever à l'aide d'un rouleau de papier à filtrer.

124. — Lorsque le sulfure d'arsenic est chauffé le charbon, il peut arriver que la totalité de l'arsenic, surtout s'il n'y en a qu'une très faible sur quantité, soit chassée de sa combinaison avec le soufre. On évite cet inconvénient en mélangeant l'essai (n° 23) avec 3 à 4 parties d'oxalate neutre de potassium ou de cyanure de potassium et l'on chauffe dans la flamme de réduction. Il se forme du sulfure de potassium et l'arsenic, lorsqu'il n'est pas combiné avec le nickel ou le cobalt, se dégage en produisant son odeur caractéristique.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> D'après Vogel, on obtient beaucoup mieux le dégagement de l'odeur d'arsenic en formant une pâte avec la substance à essayer, du charbon en poudre et une dissolution étendue de gomme laque; on fait avec cette pâte de petits crayons qui sont brûlés dans la flamme.

125. — D'après Berzélius, la présence d'une très petite trace d'acide arsénieux peut facilement être retrouvée de la manière suivante. Une parcelle de la substance est introduite au fond d'un tube fermé (fig. 19) et un fragment de charbon, venant d'être

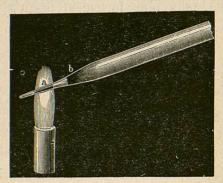


Fig. 19.

porté au rouge, est placé immédiatement au-dessus de l'essai; on commence par chauffer le charbon, puis on chauffe la substance de manière à porter le tout à une température supérieure au rouge. L'acide arsénieux est réduit à l'état métallique et les vapeurs d'arsenic passent à travers le charbon incandescent pour former un enduit brillant sur les parois du tube au-dessus de la partie chauffée; en cassant le tube entre les points a et b, puis en chauffant, on perçoit l'odeur caractéristique de l'arsenic (n° 41).

126. — Pour constater la présence de l'arsenic dans les arséniates et les arsénites, le traitement par le carbonate de sodium ou par un mélange de ce sel avec le cyanure de potassium suffit dans la plupart des cas (voir § 123). Toutefois, lorsqu'on se trouve en présence de très petites quantités d'arséniates ou d'arsénites de métaux facilement réductibles, il faut avoir recours aux méthodes de la voie humide.

127. — Bismuth. — Pour les réactions du bismuth et de ses composés, voir les paragraphes 12, 17, 26, 62, 63, 80 et le n° 19 de la table, page 248.

Lorsqu'il est à l'état d'alliage, comme on le trouve généralement dans la nature et dans les produits métallurgiques, le bismuth est ordinairement caractérisé par l'enduit qu'il produit. Lorsqu'il est combiné avec le soufre, l'enduit de couleur jaune est entouré d'un enduit blanc de sulfate de bismuth. On peut, toutefois, empêcher la formation de ce dernier en ajoutant à l'essai du carbonate de sodium.

Pour rechercher le bismuth lorsqu'il se trouve en présence d'autres métaux donnant comme lui des enduits, l'antimoine excepté, l'enduit est enlevé de sur le charbon par grattage et on le dissout dans une perle de sel de phosphore, sur le fil de platine, en chauffant dans la flamme d'oxydation; on fait ensuite tomber la perle en frappant sur le fil de platine et on la réduit sur le charbon avec un peu d'étain; la présence du bismuth est indiquée par la coloration grise ou noire de la perle. L'antimoine donne la même réaction; aussi, si ce métal est présent, l'essai doit être préalablement chauffé dans la flamme d'oxydation jusqu'à ce que l'antimoine soit chassé totalement. D'après Kobell, tout composé contenant du bismuth chauffé sur un large morceau de charbon avec un mélange à parties égales d'iodure de potassium et de soufre (ou avec de l'iodure de potassium seul, si la substance contient déjà du soufre) donne un enduit caractéristique d'un beau rouge à une certaine distance de l'essai. Les substances contenant du plomb, traitées de la même manière, produisent un enduit jaune foncé qui n'empêche pas la réaction du bismuth de se produire. (Voir également § 63.)

128.—Cornwall a modifié de la manière suivante la méthode de Kobell pour la recherche du bismuth en présence de l'antimoine et du plomb. La substance mélangée avec un volume égal de soufre est placée dans un creux profond pratiqué sur un morceau de charbon et chauffée pendant

très peu de temps avec la partie bleue de la flamme. Le sulfure fondu qui se forme est alors amené sur la partie plane du charbon et chauffé alternativement avec la flamme d'oxydation et la flamme de réduction jusqu'à ce que les vapeurs cessent de se dégager et que la coloration bleue de la flamme, due au plomb, vienne à se produire. Le résidu pulvérisé est additionné d'une quantité égale d'un mélange formé d'une partie d'iodure de potassium et de cinq parties de soufre. Le tout est chauffé dans un tube ouvert, de 10 à 12 centimètres de longueur et de 10 millimètres de diamètre, au-dessus d'une lampe à gaz ou d'une lampe à alcool. Un enduit très net d'iodure de bismuth de couleur rouge se forme à environ 10 millimètres au-dessus de l'enduit jaune d'iodure de plomb. Le sublimé d'iode, qui peut se former en outre à une certaine distance de l'essai, ne doit pas être confondu avec l'enduit de bismuth.

129. — Bore. — Pour obtenir la coloration vert jaunâtre que l'acide borique communique à la flamme du chalumeau, le sel (n° 26) doit être finement pulvérisé, humecté avec une goutte d'acide sulfurique concentré et tenu dans la flamme à l'aide du fil de platine.

La coloration de la flamme se produit beaucoup