Dans tous les cas, l'aspect de la perle à chaud doit être soigneusement observé, car beaucoup de silicates forment des verres qui deviennent opaques à froid, ce qui, d'après Hirschwald, est dû à la formation de pyrophosphate de sodium. Dans l'emploi de cette méthode pour l'essai de divers silicates, on observera des différences dans la facilité plus ou moins grande avec laquelle ils se décomposent. Un fragment de substance facilement décomposable, lorsqu'on arrive à une certaine température, gonflera, se brisera et se dispersera ; le résidu se rassemble et forme un flocon léger et transparent de silice, phénomène qui est souvent accompagné d'un vif dégagement gazeux (vapeur d'eau, fluorure de silicium, chlore, acide sulfurique, acide carbonique). Ce mode de décomposition est caractéristique pour tous les genres de silicates suivants : tourmalines, silicates de Hauyn, épidotes et scapolithes, plusieurs sortes de micas et de zéolithes. Dans beaucoup de cas, si l'on continue à chauffer fortement, on peut obtenir la dissolution des derniers flocons de silice qui nagent dans la perle (quelques micas, la clintonite, la pyrophyllite, la datholite, etc.). D'autres silicates sont difficilement décomposés dans la perle de sel de phosphore ; les fragments de substance

doivent être chauffés pendant plus longtemps et il se forme graduellement une masse de silice transparente et incolore sur les bords, plus petite que le fragment de substance, mais qui conserve la même forme et que l'on désigne sous le nom de *squelette de silice*. Dans ce cas, il y a aussi fréquemment dégagement de gaz, particulièrement au début de l'opération (serpentine, stéatite). Enfin, il y a des silicates qui, sous forme de fragments, ne sont pas attaqués dans la perle de sel de phosphore. La différence qui existe entre ces silicates et ceux qui produisent un squelette de silice est moins tranchée que celle qu'il y a entre ceux qui forment un squelette de silice et ceux qui produisent des flocons de même substance [1] (Haushofer).

La méthode d'essai suivante doit être employée pour distinguer les silicates qui se dissolvent dans la perle de sel de phosphore : l'essai pulvérisé est chauffé avec du carbonate de sodium sur le fil de platine dans la flamme d'oxydation et la perle transparente obtenue est dissoute dans l'eau acidulée par l'acide acétique ou tout autre acide. A mesure

[1] L'alumine cristallisée (corindon), les hydrates cristallisés d'alumine (diaspore, gibbsite) et les aluminates (spinelle, chrysobéril) se dissolvent très lentement dans la perle de sel de phosphore lorsqu'ils sont sous forme de petits éclats. En poudre, ils se dissolvent complètement, mais lentement.

que la solution s'évapore, il se forme de la silice hydratée gélatineuse qui, mouillée avec une dissolution de vert malachite, se colore en vert bleuâtre et retient souvent le colorant après qu'on l'a lavée à l'eau.

174. — Soufre. — Les réactions que donne le soufre contenu dans les sulfures sont données paragraphes 11, 14 et 21, section 5. Dans la recherche du soufre, on ne doit pas employer la flamme du gaz, car ce dernier contient souvent une certaine quantité de composés sulfurés.

Une méthode sensible, aussi bonne que facile à appliquer pour la recherche du soufre dans beaucoup de ses composés, consiste à chauffer la substance pulvérisée avec du carbonate de sodium pur ou mieux, afin d'éviter l'absorption par le charbon, avec du carbonate de sodium mélangé avec moitié de son poids de borax. Le mélange est chauffé jusqu'à fusion sur le charbon dans la flamme de réduction. La masse fondue, enlevée de sur le charbon, est placée sur une lame d'argent ou sur une pièce de monnaie et humectée avec de l'eau. Si la substance contient du soufre, il se produit sur la lame une tache noire de sulfure d'argent. Comme le sélénium et le tellure donnent la même réaction, il faut d'abord s'assurer que ces

corps ne se trouvent pas dans la substance.

Si une substance contenant du soufre est chauffée avec du carbonate de sodium dans la flamme de réduction et qu'on la place ensuite dans un verre de montre avec un peu d'eau, si on y ajoute un peu de nitroferricyanure de sodium, il se produit une belle coloration rouge pourpre.

Une solution étendue de molybdate d'ammonium, à laquelle on a ajouté un excès d'acide chlorhydrique, prend une belle couleur bleue sous l'action de l'hydrogène sulfuré ou d'un sulfure soluble.

Les sulfures, traités par l'acide sulfurique ou chlorhydrique, dégagent de l'hydrogène sulfuré facile à reconnaître à son odeur et à son action sur une bande de papier imprégnée d'acétate de plomb qui prend une coloration noire.

175. — Pour distinguer les sulfures des sulfates, la substance à examiner est chauffée dans la flamme d'oxydation ; les sulfures seuls donnent un dégagement d'acide sulfureux. Une autre méthode consiste à pulvériser finement la substance (n° 75) et à la fondre avec de la potasse caustique dans une cuiller de platine, puis à plonger la cuiller et son contenu dans un verre contenant de l'eau et une lame d'argent. Si l'argent reste blanc, le soufre présent provient d'un sulfate ; s'il noircit,

on se trouve en présence d'un sulfure. Naturellement cette réaction ne peut être utilisée que tout autant que l'essai ne contient pas de substances pouvant exercer une action réductrice.

176. — Tellure. — Pour les réactions du tellure et de ses composés, voir les paragraphes 11, 18, 38, 63, 76 et le n° 45 du tableau, page 274.

Le plomb et le bismuth rendent difficile la recherche du tellure lorsqu'on opère sur le charbon ; on peut séparer ces deux métaux à l'aide de l'acide borique fondu dans la flamme de réduction et l'on peut obtenir alors l'enduit de tellure.

Si l'enduit disparaît sous l'action de la flamme réductrice avec coloration de la flamme non en vert, mais en vert bleuâtre, cela indique que le sélénium est également présent, ce qu'il est du reste facile à reconnaître à l'odeur qu'il dégage.

Un composé de tellure pulvérisé et chauffé avec du carbonate de sodium et du charbon en poudre dans un matras, traité ensuite, lorsque la masse est refroidie, par de l'eau chaude, donne une solution rouge pourpre de tellurure de sodium.

Lorsque des tellurures sont chauffés doucement avec de l'acide sulfurique, le tellure se dissout sans s'oxyder et la solution prend une coloration

rouge carmin intense. L'eau en précipite le tellure sous forme de poudre d'un noir grisâtre.

177. — Titane. — Les réactions du titane sont données paragraphes 41, 59, 61, 67, 101, et n° 47 du tableau, pages 276 et 277.

Si l'acide titanique forme la partie principale d'un minerai, il est facile à reconnaître par les réactions qu'il donne avec les fondants. Lorsqu'il s'y trouve en même temps du fer, la perle de sel de phosphore prend, dans la flamme d'oxydation, la coloration du fer et donne dans la flamme de réduction une perle rouge sang qui, chauffée sur le charbon avec de l'étain, devient violette.

Les composés qui, avec les fondants, ne donneraient pas de réactions bien nettes sont traités comme il suit : la substance est fondue avec six à huit fois son poids de bisulfate de potassium dans une cuiller de platine; on dissout ensuite dans l'eau froide, on filtre et, après avoir ajouté une ou deux gouttes d'acide azotique, on chauffe à l'ébullition. Il se forme alors un précipité blanc d'acide métatitanique hydraté, que l'on recueille pour l'examiner avec le sel de phosphore (n° 61).

Si l'oxyde de titane est fondu avec de la potasse caustique et qu'après avoir dissous la masse dans l'eau on évapore la solution, après y avoir ajouté

un excès d'acide chlorhydrique et un fragment d'étain en feuille, le liquide se colore en violet et, si on l'étend d'eau, en rouge rose.

La formation de cristaux très caractéristiques de titane, lorsqu'on traite l'oxyde de titane par les fondants, est une bonne réaction. D'après G. Rose, la perle transparente de sel de phosphore, colorée en violet par le titane lorsqu'on la chauffe dans la flamme réductrice, devient complètement claire, si elle n'est pas sursaturée, lorsqu'on la chauffe dans la flamme extérieure tout près de la pointe bleue, tandis qu'elle devient opalescente lorsqu'on la chauffe à la pointe de la partie non lumineuse de la flamme ; lorsque la perle est fortement saturée, elle devient alors opaque et prend une couleur blanc de neige. En ramenant la perle à l'extrémité de la partie bleue, elle devient de nouveau transparente et reprend sa coloration violette dans la flamme intérieure. Si la perle opalescente est aplatie pendant qu'elle est encore chaude et examinée au microscope avec un grossissement de 140 diamètres, on voit des tables carrées parfaitement formées, brillantes et transparentes, partiellement réunies par groupes, qui possèdent la double réfraction sous la lumière polarisée et qui peuvent être considérées comme étant de l'anatase. D'après

Knop, toutefois, ces cristaux appartenant au système rhombique seraient du phosphate de titane.

L'oxyde de titane donne sur le charbon avec le borax, dans la flamme de réduction, une perle brun jaunâtre qui, lorsqu'elle est fortement saturée, est bleu plus ou moins foncé. Des cristaux de rutile se séparent de ce verre bleu foncé sans détruire sa transparence. Ces cristaux, sous forme de longs prismes carrés diversement terminés, ont leurs arêtes latérales remplacées par des faces. Dans un mélange de borax et de sel de phosphore, les cristaux qui se forment sont très réguliers.

178. — Tungstène. — Les réactions du tungstène et de ses composés sont indiquées dans les paragraphes 41, 59, 63, 67, 100 et dans le n° 48 du tableau, pages 278 et 279.

Lorsque le tungstène se trouve dans une substance en petite quantité, on le recherche en opérant de la manière suivante. L'essai est fondu avec cinq fois son poids de carbonate de sodium ; on traite la masse par l'eau et on précipite l'acide tungstique sous forme de poudre blanche à l'aide de l'acide chlorhydrique. Ce précipité devient jaune à l'ébullition et est insoluble dans un excès d'acide (ce qui permet de le distinguer de l'acide molybdique), mais soluble dans l'ammoniaque. La

solution acidifiée donne une coloration brun foncé avec le ferrocyanure de potassium et, au bout de quelque temps, il se forme un précipité de même couleur. L'azotate d'argent donne un précipité blanc, et le chlorure stanneux un précipité jaune. En acidifiant avec de l'acide chlorhydrique et en chauffant, le précipité prend une belle couleur bleue qui est très caractéristique.

179. — Uranium. — Pour les réactions de l'uranium et de ses composés, voir les paragraphes 41, 62, 105 et le n° 49 du tableau, page 280.

Dans les composés qui ne contiennent pas d'autres éléments pouvant colorer le fondant, ce métal peut être facilement déterminé par la coloration qu'il donne à la perle de sel de phosphore aussi bien que par les réactions indiquées ci-dessus. Comme le fer et l'uranium se comportent de la même manière avec les fondants, on doit appliquer la méthode indiquée paragraphe 152 pour distinguer ces deux métaux.

Avec l'oxyde de cuivre, l'uranium (exempt de fer et en quantité identique) donne une perle verte dans la flamme d'oxydation. Pour rechercher l'uranium en pareil cas, la substance est traitée avec du carbonate de sodium, du borax et un globule d'argent dans la flamme de réduction sur le charbon, jusqu'à ce que tout le cuivre soit absorbé par l'argent. Le flux est dissous dans l'acide azotique et la solution traitée avec du carbonate d'ammonium est ensuite examinée en suivant la méthode donnée paragraphe 152.

180. — Vanadium. — Pour les réactions du vanadium et de ses composés, voir les paragraphes 41, 59, 67, 103 et le n° 50 du tableau, page 281.

Lorsqu'on fond les composés du vanadium avec du carbonate de sodium et de l'azotate de potassium sur la spirale de platine, qu'on traite ensuite par l'eau, en acidifiant par l'acide acétique la dissolution obtenue et y ajoutant de l'azotate d'argent, il se forme un précipité jaune.

En traitant la masse fondue par l'eau régale, on obtient une solution jaune ou jaune brun qui devient bleue lorsqu'on y ajoute du chlorure stanneux.

La solution obtenue en traitant la masse fondue par l'eau est acidifiée et bien agitée avec de l'eau oxygénée, elle devient rouge et conserve cette coloration lorsqu'on y ajoute de l'éther, ce dernier restant incolore.

181. — Zinc. — Les réactions du zinc et de ses composés sont indiquées paragraphes 12, 35, 61,

62, 63, 85 et n° 51 du tableau, pages 282 et 283.

Les substances contenant du zinc à l'état d'oxyde ou de sulfure sont chauffées seules sur le charbon dans la flamme de réduction ; celles qui contiennent d'autres oxydes métalliques sont chauffées avec un mélange de deux parties de carbonate de sodium et d'une partie et demie de borax. L'enduit qui se forme dans ces conditions est très caractéristique, parce qu'il devient incandescent lorsqu'il est fortement chauffé, qu'il est jaune à chaud, blanc lorsqu'il est froid, qu'il n'est pas volatil et qu'il prend une coloration verte lorsqu'on l'humecte de solution d'azotate de cobalt et qu'on le chauffe de nouveau. Il convient préalablement d'humecter le charbon avec la solution avant que l'enduit ne se dépose.

182. — La coloration donnée par l'azotate de cobalt se produit en présence du plomb et du bismuth, mais elle ne peut être utilisée lorsque la substance contient de l'étain et de l'antimoine qui donnent la même réaction. Toutefois, il est possible de chasser l'antimoine en chauffant l'essai dans la flamme d'oxydation ; dans beaucoup de cas, néanmoins, il n'est pas possible de caractériser le zinc au chalumeau lorsqu'il se trouve en présence de ces deux métaux.

VI

MARCHE SYSTÉMATIQUE DE L'ANALYSE DES COMPOSÉS INORGANIQUES

183. — Quoiqu'il n'y ait pas de difficulté pour déterminer les éléments d'une substance dès que l'on a une certaine pratique des essais au chalumeau et que l'on connaît les réactions décrites dans les deux derniers chapitres, il est quelquefois nécessaire, dans certains cas, d'employer une méthode systématique de recherche. On économise souvent du temps et l'on obitent des résultats plus précis.

Dans l'analyse au chalumeau on ne peut, comme dans les méthodes de la voie humide, déterminer les divers éléments d'une substance par des décompositions successives. A l'exception de la séparation des substances volatiles d'avec celles qui ne le sont pas, il n'est pas facile d'effectuer des séparations par la méthode de la voie sèche. Une analyse au chalumeau n'est, par conséquent, autre chose