

Microchimie

appliquée à la
détermination des minéraux
par voie humide



DEMARET CHRISTIAN

2017

Microchimie

appliquée à la
détermination des minéraux
par voie humide

DEMARET CHRISTIAN

2017

Reproduction interdite sans l'autorisation de l'auteur.

© 2017 Demaret Christian, éditeur
B-1490 Court-Saint-Etienne

Préambule

Ce livre consiste en une recherche bibliographique sur la détermination microchimique des minéraux.

Il s'agit de l'identification d'un minéral par l'identification de ses éléments chimiques. Microchimique, c'est-à-dire que les tests sont réalisés non plus dans un tube à essai mais dans une goutte de la solution du minéral avec observation sous microscope du précipité cristallin obtenu à l'aide de réactifs spécifiques, tant du point de vue de sa couleur que de sa forme.

C'est un travail qui j'ai commencé dans les années 1980. A l'époque, à l'UCL, des travaux pratiques sur ce sujet étaient encore d'usage auprès des étudiants en géologie. J'ai alors repris à mon compte ces exercices avec les membres de l'Association Géologique du Brabant Wallon, qui à ce jour a été dissoute. C'est ainsi que j'ai commencé à recueillir des données et fait mes premières notes. Avec le temps, leur nombre à augmenter. Récemment, j'ai proposé au Cercle Géologique du Hainaut d'en présenter une initiation par PowerPoint suivie de tests pratiques. C'est ainsi qu'est née l'idée de regrouper mes notes pour en faire un livre.

De nombreux travaux ont été publiés à partir de la seconde moitié du XIXe siècle jusque dans les années 1980. La plupart de ses ouvrages font de très bonnes descriptions des précipités formés, mais peu en donnent la formule chimique et les réactions d'obtention.

Ce travail étant en premier lieu destiné aux collectionneurs de minéraux, qui ne sont pas nécessairement chimistes, j'ai repris leurs descriptions des précipités formés et je me suis efforcé d'en trouver la formule chimique et les réactions qui en découlent pour ceux qui voudraient approfondir leurs connaissances. Étant cristallographe, je n'ai pu m'empêcher d'y ajouter l'une ou l'autre structure cristalline.

Le lecteur, peu enclin vers la chimie, peut ainsi faire une détermination sur base de l'aspect descriptif uniquement. L'intention n'est pas de faire du lecteur un chimiste.

Ce n'est pas une liste exhaustive de tous les tests mais un nombre suffisant pour faire une identification valable avec des réactifs pas trop coûteux.

Cette technique vient en appoint à d'autres comme par exemple une mesure de la densité, l'examen des propriétés physiques du minéral par exemple, facilement réalisables au niveau d'un club.

Introduction

SHORT¹ (1940) a élaboré une série de tests microchimiques qui visaient essentiellement à indiquer la présence de certains métaux dans une roche ou un minéral. Les réactions ont été effectuées sur des lames de verre et observées au microscope polarisant. Les réactifs utilisés ont été conçus pour précipiter à partir de la solution d'une roche, ou de minéraux, les éléments spécifiques sous forme de cristaux possédant des formes et couleur caractéristiques. Cette technique possède des avantages considérables par rapport aux méthodes plus classiques d'analyse qualitative car elle est rapide et nécessite très peu de matériel. Cette méthode peut être appliquée à n'importe quel minéral, mais elle est plus adaptée aux minéraux opaques ou presque opaques, comme la plupart d'entre eux sont raisonnablement solubles dans les acides vu les petites quantités employées pour ces tests.

Le principe directeur, qui a été le point de départ du début, réside dans la formation, sous l'objectif du microscope, de précipités que l'on caractérise par leurs conditions de précipitation, leur couleur et leur forme cristalline.

La condition, qui est la base même de la méthode, d'opérer la précipitation des éléments sous l'objectif d'un microscope, dont on peut faire varier à volonté la puissance de grossissement, entraîne évidemment l'obligation de n'opérer que sur des quantités de matière infinitésimales. Cette obligation, loin d'être un inconvénient, rend possible, au contraire, la caractérisation d'éléments existant dans la substance primitive, à l'état de traces absolument impondérables par les méthodes analytiques ordinaires. On caractérise ainsi très facilement et très rapidement l'or dans un minerai qui n'en renferme pas plus de 10 grammes à la tonne.

¹ *Analytical Geochemistry*, Volume 5, L. Brealey

On conçoit même qu'opérant sur des quantités de matière de l'ordre du milligramme, il sera permis de rechercher qualitativement les éléments qui entrent dans la molécule d'une substance donnée et dont on ne possède que d'infimes quantités. Il est des cas où l'on obtient des réactions caractéristiques avec des millionièmes de milligramme de matière en dissolution: c'est dire qu'il n'est pour ainsi dire pas de cas où, faute d'une quantité suffisante de matière, ou ne puisse opérer les recherches qualitatives.

Dire que le précipité sera caractérisé non seulement par sa couleur et ses conditions de précipitation, mais encore par sa forme cristalline, c'est dire qu'aux conditions, bases de l'analyse par voie humide, on en ajoute une autre : l'étude de la forme cristalline; jamais on n'admettra comme satisfaisante une réaction qui, sauf des cas spéciaux, n'aura pas donné naissance à un composé dont les formes cristallines ne soient pas bien nettes et caractéristiques de l'élément cherché.

A l'heure actuelle, les méthodes de la chimie sont très puissantes et permettent de répondre à de nombreuses questions. Parmi ces techniques, la microchimie qualitative présente les avantages suivants: elle utilise de faibles quantités de matière et ne nécessite qu'un outillage léger facilement transportable sur le terrain. Les informations qu'elle fournit ne concernent toutefois que la détermination de la « nature » de certains des composants chimiques du minéral et non la quantité ou leur état de liaison. Les différentes étapes de la méthode se présentent comme suit:

- 1/ On établit tout d'abord des hypothèses sur la nature de l'espèce à étudier. Celles-ci sont étayées d'une part par l'analyse des caractères physiques de l'échantillon et d'autre part par les informations sur la paragenèse.

- 2/ On effectue un micro-prélèvement (un à plusieurs millimètres cube de l'échantillon: en prenant soin qu'il soit aussi homogène que possible, afin d'éviter tout mélange d'espèces minéralogiques différentes.

- 3/ On broie le prélèvement dans un mortier en agate et on le pose sur un verre de montre neuf et propre.

- 4/ On met la poudre en solution (dans de l'eau ou des solutions acides). Notons que cette mise en solution conduit à une perte d'information qu'il faudra prendre en compte. Ainsi les molécules H_2O , et les groupes OH sont irrémédiablement perdues pour l'analyse, de même que les ions nitrates dans une solution nitrique, les ions chlore dans une solution chlorhydrique etc...

Notons aussi que la mise en solution peut transformer la nature des ions (passage de Fe^{2+} à Fe^{3+} , transformations d'un sulfure en sulfate, etc...)

- 5/ Une fois la poudre dissoute, on introduit différents réactifs. Ceux-ci produisent au contact de certains ions une coloration spécifique ou un composé insoluble (précipité). La couleur du précipité ainsi que la forme des microcristaux (si le précipité n'est pas amorphe) détectés au microscope permettent dans la majorité des cas la détermination d'un ion minéral. Les limites de sensibilité des réactifs s'échelonnent entre 0,01% et 0,5% en concentration de l'élément testé. Remarquons que, si l'observation d'une réaction implique la présence d'un élément, un test négatif ne signifie pas forcément l'absence de l'élément recherché. Différentes causes peuvent, en effet, masquer la réaction: grossissement trop faible, dissolution incomplète, interférence entre deux ions, complexation, redissolution du précipité (en présence d'une chaleur excessive), réaction lente, mauvaise exécution du test...

- 6/ Une variante à ce test est ce qu'on appelle la réaction à la touche. Dans ce cas le réactif est déposé sur un morceau de papier filtre et la solution y est déposée ensuite: l'apparition immédiate d'une coloration confirme le test.

Le matériel nécessité par ces recherches est très peu compliqué, nous dirons même peu coûteux. En premier lieu un microscope d'assez faible grossissement (X 30 à 350). On emploiera de préférence des combinaisons à très grande distance frontale, c'est-à-dire qu'on s'efforcera de grossir surtout par l'oculaire ; en effet outre qu'on ménage ainsi la lentille inférieure de l'objectif, on dispose d'une plus grande liberté pour l'orientation de la préparation et les manipulations que l'on peut avoir à faire au cours d'une même expérience.

Il convient cependant, quand on peut craindre l'action corrosive des vapeurs émises par la substance à examiner, de protéger la lentille inférieure de l'objectif suivant les procédés habituels.

Réactifs nécessaires pour les tests microchimiques

SOLIDES

| Nom | Formule chimique | Poids moléculaire |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------|
| Acétate de calcium | $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 158,17 (anh.) |
| Acétate de cuivre | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 199,65 |
| Bichromate d'ammonium | $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 252,07 |
| Bismuthate de sodium | NaBiO_3 | 279,97 |
| Carbonate de potassium anhydre | K_2CO_3 | 138,21 |
| Carbonate de sodium anhydre | Na_2CO_3 | 105,99 |
| Chlorure d'ammonium | NH_4Cl | 53,49 |
| Chlorure de césium | CsCl | 168,36 |
| Chlorure de rubidium | RbCl | 120,92 |
| Chlorure de sodium | NaCl | 58,44 |
| Ferrocyanure de potassium | $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 422,11 |
| Fluorure de calcium | CaF_2 | 78,07 |
| Hydroquinone | dihydroxy-1,1-benzène | 110,11 |
| Iodure de potassium | KI | 166 |
| Nitrate de cobalt | $(\text{NO}_3)_2\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 291,03 |
| Nitrate de potassium | KNO_3 | 101,1 |
| Nitrite de potassium | KNO_2 | 85,1 |
| Thiocyanate de potassium | KSCN | 97,18 |
| Thiocyanate mercurique | $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ | 316,75 |
| Thiourée | $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$ | 76,12 |
| Zinc métallique en granules | Zn | 65,37 |

Poids spécifique et normalité de quelques acides et alcalis communs

| Acide/Alcali | Formule chimique | Densité | % en poids | Normalité approximative |
|----------------------|-------------------------|---------|---------------------------|-------------------------|
| hydroxyde d'ammonium | NH_4OH | 0,9 | 28 (comme NH_3) | 15 |
| hydroxyde de sodium | NaOH | 1,5 | 50 | 19 |
| acide sulfurique | H_2SO_4 | 1,84 | 95 | 36 |

| | | | | |
|---------------------|--------------------------------|------|------|----|
| acide nitrique | HNO ₃ | 1,42 | 70 | 14 |
| acide chlorhydrique | HCl | 1,19 | 36 | 12 |
| acide phosphorique | H ₃ PO ₄ | 1,71 | 85 | 45 |
| acide acétique | CH ₃ COOH | 1,00 | 99,5 | 17 |

Préparation des réactifs

Précautions d'usage !

- ne pas toucher les réactifs avec les doigts
- ne pas respirer des vapeurs, expérimenter dans un local aéré ou ventilé.
- ne pas fumer, boire ou manger.
- ajouter toujours l'acide dans l'eau et pas l'inverse car risque de projections à cause de l'effet thermique de la dilution.

HNO₃ conc. ~14M d=1,28 40°Bé 65% en poids MW. : 63,01

- 1/1 1 vol. conc. dans 1 vol. d'eau (7M)
 1/7 1 vol. conc. dans 6 vol. d'eau (1,75M)
 ou 1 vol. 1/1 dans 3 vol. d'eau
 1% 1 vol. conc. dans 99 vol. d'eau (0,14M)

NB : Une solution de 6,1 g de nitrate d'ammonium NH₄NO₃ (PM 80,04) dans 10 ml d'acide sulfurique à 30 % peut être utilisée au lieu de l'acide nitrique 1/2.

HCl conc. ~12M d=1,18 22°Bé 36% en poids MW. : 36,46
~10M d=1,16 20°Bé 31,5% en poids

- 1/5 1 vol. conc. dans 4 vol. d'eau (2M)
 ou 1 vol. 1/1 dans 2 vol. d'eau
 5% 5 vol. conc. dans 95 vol. d'eau (0,6M)
 ou 5 vol. 1/1 dans 45 vol. d'eau

Eau régale

1 vol. HNO₃ conc. dans (2 ou 4) 3 vol. HCl conc.

H₂SO₄ conc. ~18M d=1,83 66°Bé 95-98% en poids MW. : 98,07

1/3 1 vol. conc. dans 2 vol. d'eau (4,5M)

20% 1 vol. conc. dans 4 vol. d'eau (3,6M)

CH₃COOH ou AcOH ~17M d=1,05 7°Bé 98% en poids MW. : 60,05

Aussi appelé acide acétique glacial

NH₄OH conc. ~13M d=0,91 24% en poids MW. : 17,03

20% 1 vol. conc. dans 4 vol. d'eau (2,6M)

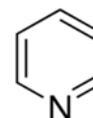
NB : Si vous dissolvez 2 g de NH₄Cl (PM 53,491) et 1,4 g de NaOH dans 10 ml d'eau distillée, vous pouvez utiliser cette solution comme hydroxyde d'ammonium (3,7 M).

Peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée H₂O₂ d=1,11 35% en poids MW. : 34,01

60 volumes = 18% en poids

Pyridine-HBr (acide bromhydrique) (C₅H₅N)-HBr

1 vol. de pyridine dans 9 vol. de HBr à 40%



Mélange fondant

soda-nitré : 19 parties de Na₂CO₃ + 1 partie de KNO₃

fusion alcaline : 1 partie Na₂CO₃ anh. + 1 partie KNO₃ anh.

fondant chromate : 1 partie K₂CrO₄, 1 partie KHSO₄ et 1 partie S

Diméthylglyoxime (DMG) HON=C(CH₃)-C(CH₃)=NOH MW. : 116,12

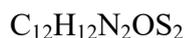
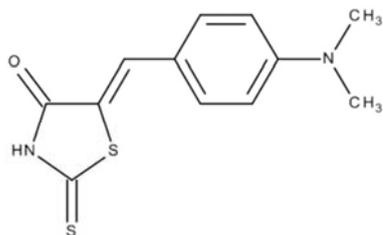
2% dans l'éthanol EtOH (2 gr dans 100ml)

1 gr à dissoudre et à compléter à 50 ml avec l'éthanol à 95 %
utilisé essentiellement pour la recherche des ions nickel

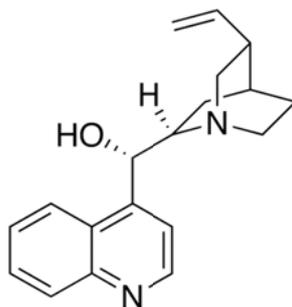
Les pages suivantes ne sont pas représentées

Diméthyl-amino-benzol-
rhodanine ou

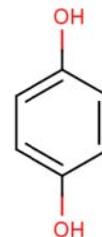
(Diméthylamino-4-
benzylidène)-5-rhodanine



Cinchonine, alcaloïde
de formule $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$



Hydroquinone



Précautions d'usage des acides et bases concentrés

Acide chlorhydrique HCl

L'acide chlorhydrique est disponible dans la plupart des quincailleries sous le vocable d'Acide Muriatique. Il est vendu en récipients d'un ou cinq litres et est employé pour nettoyer la maçonnerie et pour décaper la rouille, ce qui est notre but. Malgré sa disponibilité, il est dangereux. Ne pas inhaler les vapeurs et éviter tout contact avec la peau ou dans les yeux. Porter toujours des lunettes de protection, des gants et de vieux vêtements. Garder vos bras couverts même si c'est une journée de grande chaleur. Et observer toujours les prescriptions de sécurité indiquées sur le récipient.

L'acide concentré fume au contact de l'air. Ses vapeurs attaquent rapidement l'aluminium et certains métaux notamment les outils. Pour le diluer, le **verser lentement dans** l'eau et agiter avec une baguette de verre ou de plastique. Normalement on le dilue de la façon suivante:

- 1 volume d'acide concentré dans 3 volumes d'eau si on veut une solution forte.
- 1 volume d'acide concentré dans 10 volumes d'eau si on veut une solution faible.

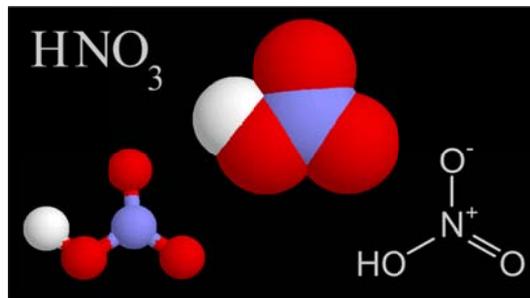
Avec l'expérience, des dilutions intermédiaires peuvent être préparées selon les besoins.

L'acide concentré est dangereux pour la peau et les muqueuses alors que l'acide dilué l'est moins. Les éclaboussures qui tombent sur un revêtement en ciment sont automatiquement neutralisées par le carbonate présent dans le ciment; sur un autre matériau on le neutralise avec de la poudre calcaire (carbonate de calcium CaCO_3) ou bien avec de l'ammoniaque (NH_3) ou du bicarbonate de sodium (NaHCO_3). On fait suivre d'un lavage à l'eau.

Vous pouvez très bien neutraliser votre vieil acide avec de la pierre calcaire écrasée ou du marbre ou avec du bicarbonate de sodium. Quand il ne pétille plus vous pouvez alors jeter à l'égout en toute sécurité la mixture résultante.

Pour le conserver nous utilisons obligatoirement un récipient en verre ou en plastique hermétiquement fermé.

Acide nitrique HNO_3



Dangereux il doit être manipulé avec prudence. C'est un acide fort, très corrosif qui brûle la peau avec formations de croûtes jaunâtres. Le conserver dans un récipient en verre ou mieux encore en plastique PEHT (polyéthylène haute densité). Le tenir dans l'obscurité, parce que la lumière le décompose avec émission de vapeurs brunes de bioxyde d'azote. Pour le diluer, le **verser lentement dans** de l'eau. L'acide concentré attaque et ulcère la peau et la chair, causant des plaies douloureuses qui guérissent lentement.

C'est un liquide incolore ou brunâtre, dégage des vapeurs nitreuses (brunes) très corrosives et extrêmement toxiques.

L'acide dilué jaunit la peau et bien que moins dangereux il est encore assez irritant. On peut le neutraliser avec du bicarbonate de sodium ou avec des carbonates en poudre ou encore avec une solution d'ammoniaque.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

Désagrégation des minéraux au fil de platine

Vous avez besoin d'environ 10 cm de fil de platine, qui est monté dans un support. L'extrémité est pliée en une petite boucle. En outre, un petit brûleur à alcool, un chalumeau, un mortier (de préférence un mortier en agate), du bisulfate de potassium, nitrate de potassium, carbonate de sodium (anhydre), carbonate de potassium (anhydre) et d'hydroxyde de sodium.

Le fil de platine est humidifié et immergé dans le fondant (agent de dissolution) solide, de sorte que les cristaux y adhèrent. Puis mettre les grains de minéraux pour être examiné à l'œil et chauffée lentement avec le chalumeau, qui souffle latéralement dans la flamme du brûleur à alcool. Dans la partie supérieure de la flamme du chalumeau la température peut atteindre jusqu'à 1600°C. La perle refroidie est broyée dans le mortier, puis pulvérisée. La poudre peut ensuite être placée sur une lame de verre, où elle sera dissoute et analysée.

La désagrégation avec l'hydrogène-sulfate de potassium (« désagrégation acide ») est particulièrement adaptée pour les minerais et minéraux de métaux lourds. Roches et gangue sont traitées avec du carbonate ou hydroxyde de sodium (« pâte alcaline »), dans des cas particuliers (As, V, Mo, W) utiliser un mélange de carbonate de sodium (anhydre !) et de nitrate de potassium (« fondant oxydant »).



Equipement pour la désagrégation

Il est intéressant de noter que les fondants décrits ici ont un effet oxydant, parce que vous ne pouvez pas créer aucune flamme réductrice du chalumeau avec une flamme de l'alcool. Ce n'est pas une « analyse au chalumeau » – on procède de manière différente.

Décomposition par fusion en sel fondu

La fusion avec des sels alcalins est utilisée pour décomposer les échantillons contenant des minéraux réfractaires qui résistent aux acides. Elle assure une attaque quantitative complète et la dissolution subséquente de tous les éléments présents dans un échantillon géologique. Il n'y a pratiquement aucun silicate connu qui ne peut pas être mis en solution si le fondant approprié est utilisé. Les fusions ne nécessitent pas de réactifs dangereux tels que HF ou HClO₄ ni des appareils spécialisés.

Le principal inconvénient avec la fusion pour la décomposition des roches et des minéraux est le niveau élevé de teneur en sels dissous dans la solution et, bien sûr, les éléments qui composent le fondant (Li, Na, K, B et S) ne peuvent être déterminés. Lorsque LiBO₂ est utilisé, il peut être difficile de déterminer Li ou B. Les temps de réaction de fusion sont rapides par rapport à la digestion acide. La pureté du fondant en ce qui concerne la contamination en oligo-élément est un gros problème et les essais à blanc doivent être constamment surveillés. Une perte d'éléments volatils (p. ex., Sn, Sb, Tl, Pb et Zn) a été signalée dans les fusions au borate de lithium.

LiBO₂, et dans une moindre mesure Li₂B₄O₇, sont les fondants les plus communs remplaçant les anciens fondants largement utilisés tels que Na₂CO₃ et NaOH. Na₂O₂ est un agent oxydant puissant, décomposant beaucoup de minerais réfractaires. L'efficacité générale dans l'attaque des roches silicatées augmente dans l'ordre Na₂CO₃ < NaOH < Na₂O₂. K₂S₂O₇ est utile pour la décomposition des oxydes réfractaires (rutile, ilménite) et les oxydes de Nb et Ta, mais pas pour silicates. Les fluorures alcalins (KHF₂, NH₄F) sont utilisés principalement pour la désagrégation des oxydes réfractaires et les silicates (p. ex., tourmaline, zircon, béryl, cassitérite et certains niobotantalates). Le tableau ci-après (page 22) dispose d'informations sur la décomposition par fusion des minéraux communs résistants.

LiBO₂ décompose tous les minerais formant les roches majeures et les minéraux plus accessoires. Cremer et Schlocker⁶ et Feldman⁷ ont étudié l'effet d'une fusion au LiBO₂ suivie par la dissolution dans l'acide nitrique dilué sur beaucoup de minerais communs. Dans les conditions utilisées (échantillons de 20 à 100 mg, 15 à 20 min à 950°C et avec différents ratios échantillons /

⁶ M. Cremer and J. Schlocker, *Am. Mineral.*, 61 (1976) 318.

⁷ C. Feldman, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 2451.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

Mise en solution

Principe : attaque acide et usage d'un réactif spécifique afin de produire soit une coloration soit un précipité caractéristique par sa couleur ou par sa cristallisation.

Quantité de matière : < 1 mg

Résultat : détermination qualitative rapide d'à-peu-près tous les éléments majeurs contenu dans un minéral (ou dans un minéral)

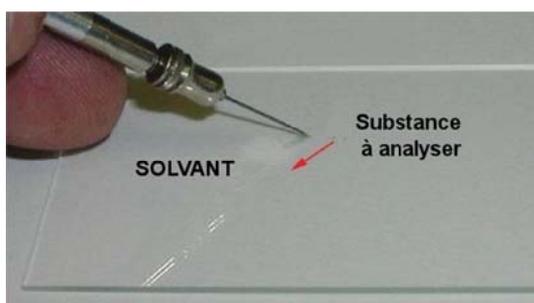
Procédure :

- attaque acide
- observation du résidu
- transfert
- ajout du réactif
- observation du précipité
- filtration d'un précipité
- décantation d'un précipité
- sublimation.
- Fumigation des échantillons dans la « micro-chambre»

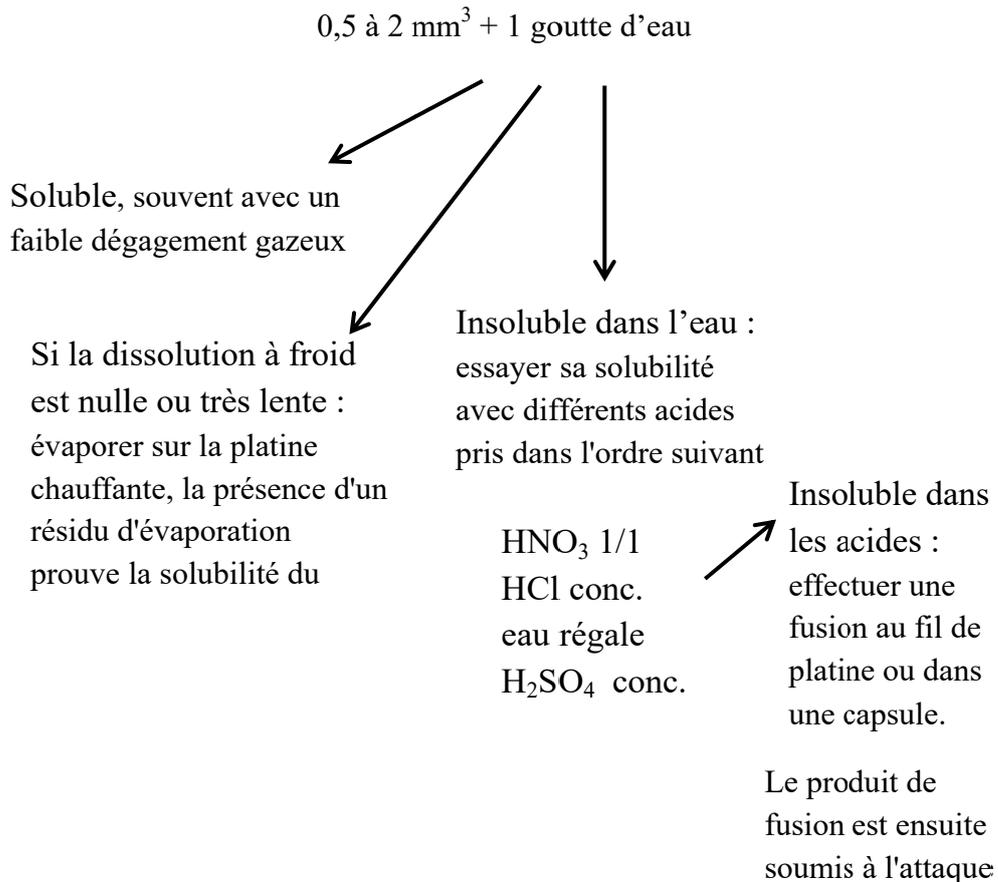
* * *

Tests de solubilité

Une petite goutte de solvant est placée sur un endroit propre d'une lame porte-objet de microscope. Un très petit fragment de la substance d'essai est placé à environ 1 mm de la goutte de solvant. Durant l'observation avec un stéréomicroscope, la fine pointe d'une aiguille, d'une tige de verre, ou l'extrémité d'un cure-dent en bois est utilisée pour pousser doucement la substance d'essai dans le solvant. Les résultats sont notés et enregistrés comme soluble (S), insoluble dans (I), ou légèrement soluble (LS).



Attaque de la prise d'essai et techniques opératoires



L'essai mis en solution est évaporé à sec et repris par un acide dilué HNO₃ 1/7

C'est sur cette dernière solution que seront effectuées les différentes réactions de caractérisation.

a) *attaque acide*

On emploie HNO₃ 1/1 en premier lieu.

Si la dissolution n'est pas complète, on recommence avec HCl concentré puis à l'eau régale (1 part HNO₃, 3 parts HCl) si nécessaire.

L'acide est déposé sur une lame de verre et l'échantillon y est immergé à l'aide du bâtonnet (allumette ou tige de verre effilée).

La préparation est chauffée, sur une platine de Mallassez, avec modération jusqu'à évaporation complète (pas d'ébullition). L'attaque est répétée plusieurs fois si nécessaire. La partie soluble reste sous forme d'un résidu sur la lame comme illustré sur la figure ci-dessous.



Plaque chauffante de Mallassez

Résiste à l'attaque : molybdénite MoS_2 , cassitérite SnO_2 , rutile TiO_2 , chromite $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$, et wolframite $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{WO}_4$ pour lesquels il faut une fusion (perle au borax ou fusion alcaline).



Attaque à l'eau régale

Réduire le minéral en fine poudre, puis couvrir la poudre minérale avec 4 ml d'acide chlorhydrique concentré et 1 ml d'acide nitrique concentré et chauffer jusqu'à ébullition ; évaporer jusqu'à presque siccité, à nouveau remettre de l'acide chlorhydrique et évaporer jusqu'à presque à sec, on expulse de cette façon la majeure partie de l'acide nitrique.

Mélanger à la place avec un peu d'acide sulfurique concentré et évaporer ensuite jusqu'au point de fumées blanches, l'acide nitrique est en toute sécurité

entièrement éliminé, alors vient la dilution avec de l'eau (au préalable laisser refroidir !); les éléments Ca, Sr, Ba et Pb forment des sulfates insolubles.

Tl est oxydé par l'eau régale à Tl^{3+} et plus tard doit être réduite avec le sulfite en Tl^+ puisque tous les tests microchimiques doivent être effectués pour Thallium avec Tl^+ .

Il est à noter qu'un certain nombre de chlorures et sulfates sont peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré ou forment des complexes en solution dans l'acide sulfurique. L'eau régale doit par conséquent être en grande partie évaporée, aussi vous devez reprendre le résidu humecté d'acide avec de l'eau.

Bien sûr, la procédure décrite ci-dessus doit se faire à l'extérieur.

b) *observation du résidu*

L'observation à la binoculaire du résidu après évaporation de l'acide permet déjà la reconnaissance d'un ou plusieurs éléments.

| | |
|------------|----------------------------------|
| Ag, Hg, Pb | : dendrites incolores |
| As | : anneau gélatineux jaune |
| S | : anneau pulvérulent jaune clair |
| Co | : résidu rose violacé |
| Cu, Ni | : résidu vert |
| Fe | : résidu brun rouge à orangé |
| Sb, Bi | : précipité blanchâtre |

On peut déjà déposer une goutte du réactif sur le résidu d'évaporation.

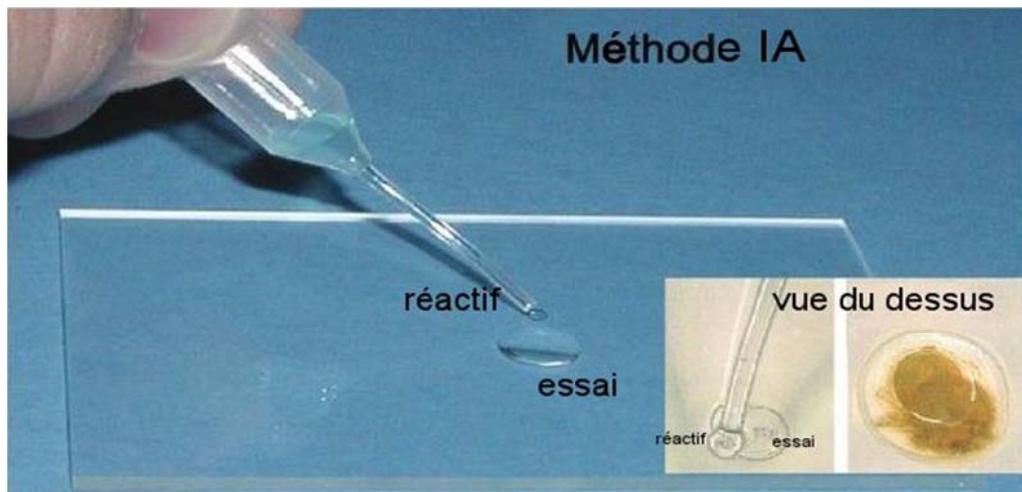
c) *transfert*

Ce résidu après évaporation de l'acide est dissout à l'aide de quelques gouttes d'un solvant approprié (par ex. HNO_3 1/7 ou HCl 1/5).

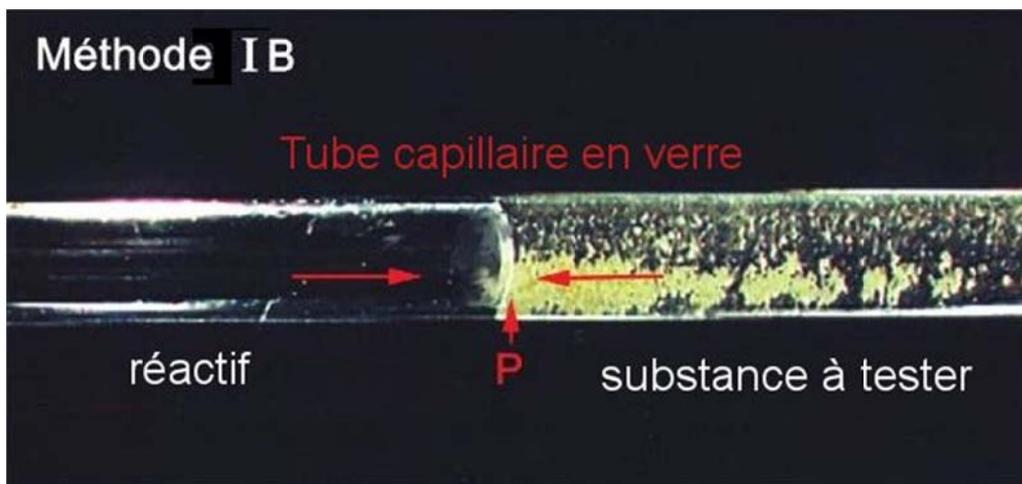
On fait ensuite glisser la solution sur un côté propre de la lame de verre (ou sur une autre lame) afin de l'isoler du résidu.

La goutte ainsi transférée est séparée en trois parties afin d'y effectuer les différents tests et de recommencer un test infructueux.

Méthode IA - *Mélange direct*, la goutte de réactif étant déposée sur la goutte d'essai. La réaction est immédiate, les cristaux se forment de préférence sur les bords de la goutte. Le précipité ou les cristaux formés sont normalement observés au grossissement 100 à 400 X.



Méthode IB – Des petites quantités de solutions de réactif et d'essai sont recueillies dans un tube de verre par capillarité et réagissent dans le tube de 1 mm de diamètre. Le précipité P qui en résulte est observé en lumière polarisée au grossissement de 100X.



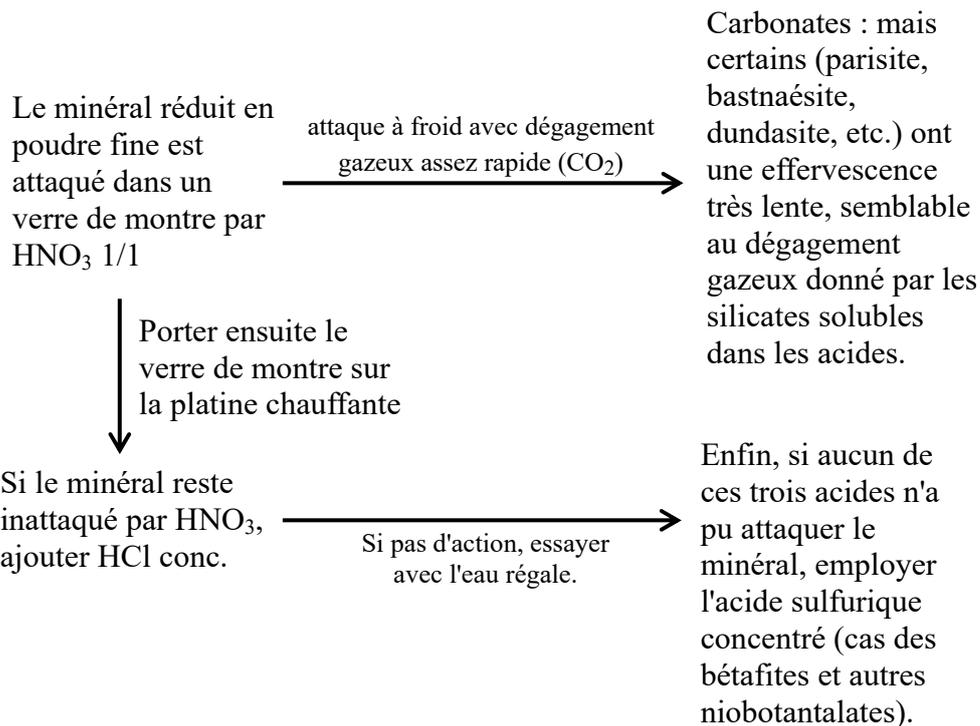
Les pages suivantes ne sont pas représentées

MARCHE À SUIVRE POUR L'ANALYSE D'UN MINÉRAL DE COMPOSITION INCONNUE

Il faut distinguer deux cas :

- I. - Le minéral est soluble dans les acides;
- II. - Le minéral est insoluble.

I. - MINÉRAL SOLUBLE



Après attaque, évaporer et examiner le résidu d'évaporation.

N.B. : les carbonates et bicarbonates donnent une effervescence vigoureuse avec HCl 1M, à l'exception de la dolomie [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] et de la magnésite [MgCO_3] qui donnent seulement une effervescence en présence d'acides concentrés chauds.

Résidu d'évaporation

1. Après une attaque nitrique,

Le résidu peut montrer des dendrites, formées des cristaux octaédriques de nitrate de plomb ou de nitrate de baryum, ces dendrites sont caractéristiques du plomb si le minéral possède l'éclat métallique. Il peut aussi se former des cristaux octaédriques d'anhydride arsénieux (arsenic natif, arséniures As^3^-), des globules de soufre ou de sélénium, des grains métalliques d'or ou de platine. Il peut apparaître, sur les bords de la goutte, un dépôt brun rouge d'anhydride vanadique V_2O_5 .

Nitrates sont constamment très solubles. Il convient de noter que le nitrate de baryum très soluble dans l'acide nitrique concentré (60 %) forme des cristaux peu solubles. Laisser s'évaporer une goutte de la solution de l'échantillon sur la lame jusqu'à à sec, puis complètement dissoudre dans aussi peu d'eau que possible et ajouter une goutte d'acide nitrique à 60 %. Formation immédiate des cristaux correspondants.

Nitrate de baryum, $Ba(NO_3)_2$.

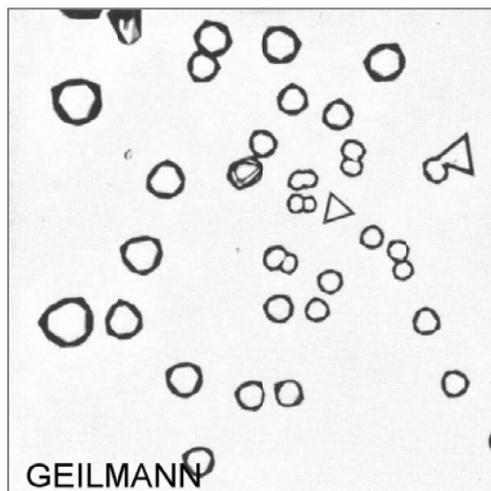
Octaèdre incolore, bien formé, souvent avec des inclusions. X 160.

À la goutte d'essai ajouter une goutte de HNO_3 conc. Précipitations se produit à la zone de contact. Dans HNO_3 dilué, légèrement soluble, donc utiliser en solution concentrée.

Interférences : Ca et Sr ne dérangent pas ou seulement à concentration élevée. Pb donne les mêmes cristaux.



Nitrate de baryum



Les pages suivantes ne sont pas représentées

ESSAIS PRELIMINAIRES

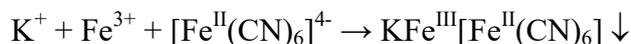
Nombreux minéraux contiennent du fer et du manganèse. Parce qu'en particulier le fer interfère dans certains tests microchimiques, on vérifie d'abord la présence de fer et de manganèse.

Essai préliminaire pour le fer

Une évaluation rapide du fer est possible en ajoutant un peu de solution d'hydroxyde de sodium, ou d'ammoniac à l'inconnu. Le fer causera un précipité immédiatement d'une couleur vert sale s'il est ferreux ou brune s'il est ferrique. Ceci est un test rapide pour le fer et peut facilement conduire à fausses conclusions sauf a enchaîné avec des tests plus spécifiques, parce qu'il y a plusieurs éléments qui donnent des précipités gélatineux avec les bases. Plus précisément, les ions suivants produisent tous des oxydes hydratés gélatineux dans ces conditions : aluminium, chrome, étain, titane, zirconium, hafnium, thorium, bismuth et l'uranium. Il y en a probablement d'autres.

Dissoudre l'échantillon dans l'acide sulfurique dilué et déposer une goutte sur un papier-filtre puis sécher (pas complètement sec !). À une goutte à tester, ajouter goutte à goutte, une solution de ferrocyanure de potassium (à 1 %). La couleur bleue indique le fer. L'essai est spécifique.

Le ferrocyanure de potassium réagit avec les ions Fe^{3+} pour former un complexe insoluble bleu appelé *bleu de Turnbull* ou *bleu de Prusse* selon la réaction :



Il réagit aussi avec les ions Fe^{2+} pour former un précipité blanc selon la réaction :

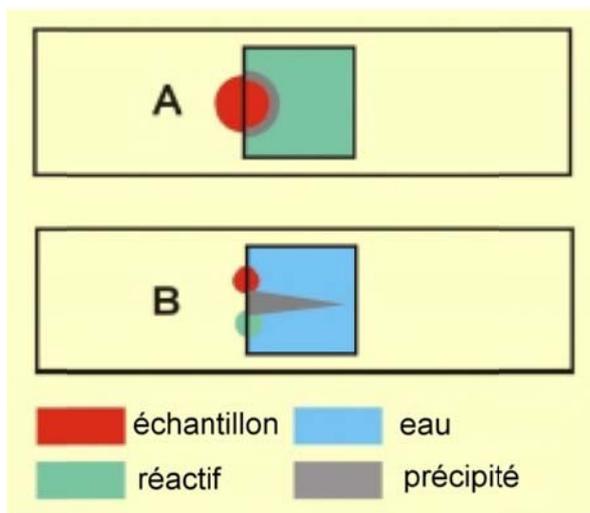


Ce précipité s'oxyde à l'air pour former du bleu de Prusse.



Les pages suivantes ne sont pas représentées

MISE EN ŒUVRE DE LA PRECIPITATION MICROCHIMIQUE



Un test microchimique n'est significatif que si les précipités montrent des formes cristallines typiques. Comme la formation de ces formes cristallines est dépendante de la concentration et du temps, vous devez toujours appliquer plusieurs méthodes de précipitation côte à côte :

Méthode A

Appliquer une goutte de réactif précipitant sur la lame et la recouvrir d'une lamelle couvre-objet. Ensuite, faire glisser la solution d'essai sur le bord du couvre-objet et sucer si nécessaire avec l'aide de papier-filtre sous le couvre-objet du côté opposé. Il en résulte une zone de précipitation semi-circulaire. Si la précipitation est trop dense ou cryptocristalline, vous agissez selon méthode B.

Méthode B

Mettre une goutte d'eau sur la lame et la recouvrir d'une lamelle couvre-objet. Puis déposer une goutte de la solution de l'échantillon et une goutte de la solution de réactif du même côté du couvre-objet à une certaine distance l'une de l'autre. Après cela, les deux solutions sont aspirées avec un papier-filtre sous la lamelle. Le résultat est une « traînée de précipitation », dans la partie supérieure des cristaux généralement de petite taille, mais de forme typique sont trouvés.

Méthode C

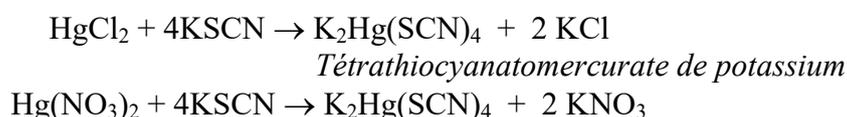
La solution d'essai sur la lame est insensible à l'ajout de la solution du réactif au goutte à goutte. Alors on disperse quelques cristaux du réactif d'identification solide dans la goutte. Puis on gratte la surface humectée de la lame plusieurs fois avec une tige de verre effilée, pour déclencher la cristallisation, enfin on recouvre d'une lamelle couvre-objet.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

REACTIFS SPECIFIQUES

1 - Essai avec le réactif de Montéqui $K_2[Hg^{II}(SCN)_4]$ ou Tétrathiocyanatomercurate de potassium

2,71 g $HgCl_2$ ou 3,42 g $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ et 3,9 g $KSCN$ ¹¹ / 22 ml eau



C'est l'un des plus précieux réactifs microscopiques. Les précipités obtenus avec ce réactif sont très distinctifs en couleur et en forme cristalline.

La grande sensibilité du test nécessite l'ajout très prudent du réactif à la goutte d'essai. Humecter l'extrémité d'une tige de verre avec le réactif est généralement suffisant. Trop provoquera la séparation des masses informes ou une poudre très fine.

La goutte d'essai doit être nitrique au 1/7, certaines réactions comme celle du nickel étant difficiles à obtenir en solution moins acide.

En présence de fer, celui-ci doit être masqué avec KF dont un excès doit être évité. On ajoute à la solution d'essai un cristal de $KSCN$, puis juste la quantité de KF nécessaire à la disparition de la couleur rouge du complexe Fer-thiocyanate. Puis vous continuez selon la méthode A - D.

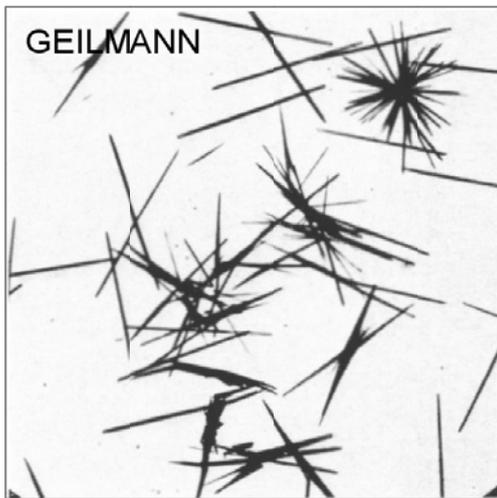
On observe :

A. Un précipité cristallin

- 1) Croix duvetées blanches : **Zinc.**
- 2) Cristaux hémédriques incolores : **Cadmium.**
- 3) Cristaux aciculaires et formations moussues jaune verdâtre: **Cuivre.**
- 4) Prismes et sphérules bleus : **Cobalt.**
- 5) Globules radiés blancs à bleuâtres : **Nickel.**

¹¹ L'ion thiocyanate, SCN^- est aussi connu sous le nom de rhodanure (rhodanide en anglais)

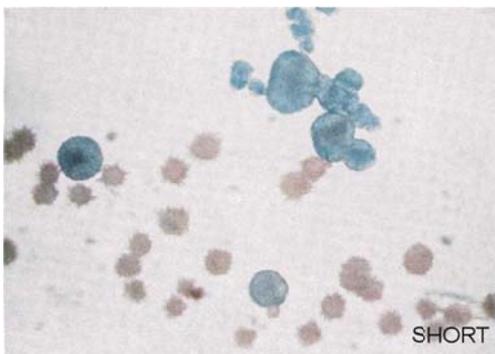
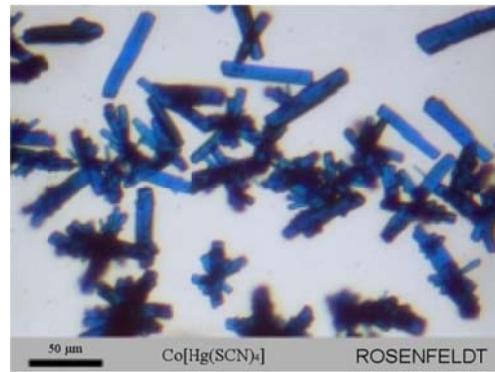
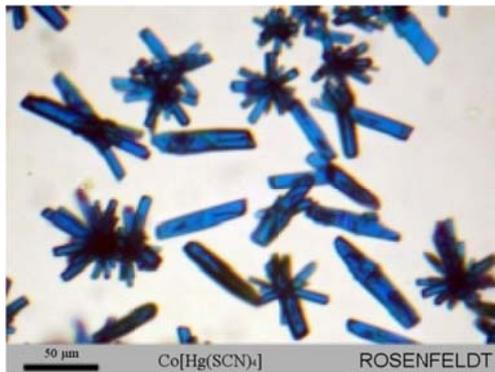
Les pages suivantes ne sont pas représentées



Prismes bleu foncé avec extrémités rectangulaires ou coniques. Système rhombique. La plupart en aiguilles et en grappes d'aiguilles.

X 65 à gauche et X 400 à droite.

À la solution neutre, non diluée, ajouter une goutte de réactif. Si le dépôt de cristaux n'est pas immédiat, alors germination par rayure.



Sphérules de thiocyanatomercurates de cobalt et de nickel à partir d'une solution à 0,5 % de nitrate de cobalt et à 0,5 % de nitrate de nickel ; les deux précipités sont présents. X 210

Sphérules de thiocyanatomercurate de nickel à partir d'une solution 0,5 % de nitrate de nickel, en périphérie de la goutte, X 210

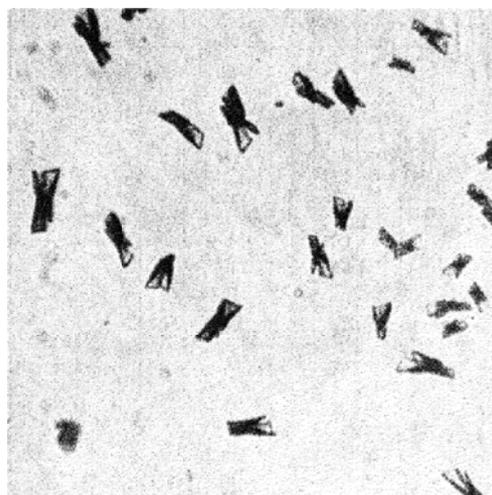
Parfois, cependant, la *coprécipitation* peut être utile à l'analyste. Par exemple, les essais de zinc, de cuivre et de cobalt, en utilisant le réactif thiocyanatomercurate d'ammonium, dépendent, pour leur plus grande sensibilité, de la formation de cristaux mixtes. Le test est fait pour le cobalt ou le cuivre en ajoutant l'ion zinc à la solution puis en ajoutant le réactif. En l'absence de cobalt ou de cuivre, le zinc précipite selon la réaction suivante;¹⁷



Si le cobalt est présent, le cobalt précipite aussi selon la réaction additionnelle suivante :



Si les deux ions sont présents, des cristaux mixtes de ces deux composés, de composition $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4].\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, se formeront, le précipité ayant une couleur bleue, dont la profondeur sera d'autant plus grande que, la concentration en l'ion cobalt sera plus grande. La sensibilité de la réaction du cobalt peut être augmentée d'après Korenman¹⁸ en ajoutant une goutte de solution de sulfate de zinc à 0,25 %. Voir page 69.



On constate que, de cette manière, il est possible de détecter le cobalt dans des solutions qui ne donneraient aucun précipité quel qu'il soit avec le réactif en l'absence de zinc.

Dans le cas des essais de cuivre et de zinc, le même type de réaction est impliqué. Cependant, si le cuivre est présent à des concentrations supérieures

¹⁷ Semi-micro qualitative analysis - Arthur & Smith, 1938, page 67

¹⁸ Korenman, I.M. (1965) *Introduction to Quantitative Ultramicroanalysis*. Academic Press. New York.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

chlorhydrique et ne peuvent donc pas être testés en présence de Ag.

Ag (1) Cl (0,1) Présence de Cl inhibe le test Ag par précipitation de AgCl.

LES NOMBRES ENTRE PARENTHESES se réfèrent à la concentration de l'élément en solution. Ainsi, Zn (0,1) signifie 0,1 % de zinc.

Discussion

Le test au bichromate est sans doute préférable au test au thiocyanate. Cependant, hormis l'interférence par l'ion chlorure, seul le cuivre offrira une interférence mineure à ce test.

2) **Au²⁺** : Précipité amorphe de couleur crème et présentant un éclat métallique (à forte concentration) : **Or**.

Interférences

Au - Cu Les précipités d'or et de cuivre peuvent être facilement confondus. Les dendrites d'or sont, cependant, considérablement plus brunes et une partie du précipité présente une couleur or en lumière réfléchie.

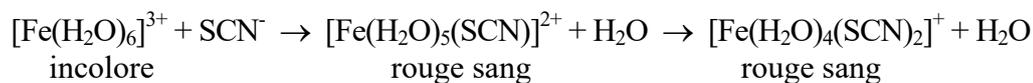
3) **Se** : Globules jaune verdâtre, se formant très tardivement sur les bords de la goutte : **Sélénium**. Quand la goutte s'assèche, le sélénium élémentaire se dépose.

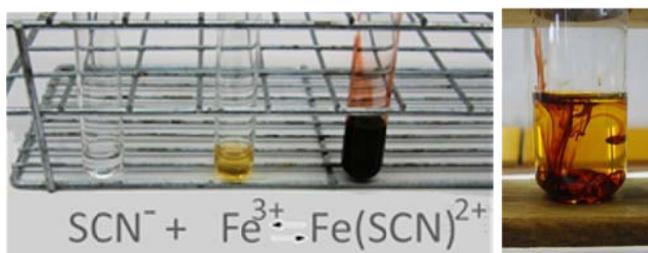
C. Une coloration.

Le **fer** trivalent.

Limite de sensibilité : 0,02 % de Fe(NO₃)₃.

Le fer trivalent Fe³⁺ donne, suivant la concentration, une coloration rouge plus ou moins foncée avec le réactif de Montéqui. L'intensité de la coloration dépend directement de la proportion de fer dans l'essai.





Le cation Fe^{2+} est recherché de la manière suivante :

attaquer le minéral par l'acide sulfurique concentré. Après attaque, diluer la solution et ajouter une goutte de réactif de Montéqui. L'essai reste incolore; alors qu'après une attaque nitrique, il apparaît une coloration rouge lorsque l'on ajoute le réactif de Montéqui. L'acide nitrique agit comme oxydant et oxyde Fe^{2+} en Fe^{3+} .

Discussion

Le test du fer est très satisfaisant. Quand l'argent est présent en solution, il doit être éliminé par le bichromate avant qu'un test soit exécuté pour le fer.

Dans les cas où il est nécessaire d'éliminer la coloration due au fer, opérer de la façon suivante :

Une goutte de la solution nitrique à analyser, placée dans un verre de montre, est saturée avec une goutte d'ammoniaque concentrée. Il y a précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Filtrer. Évaporer le filtrat très lentement. Reprendre le résidu par l'acide nitrique 1/7. Ajouter le réactif de Montéqui.

Résumé : tableau des interférences

| Elément testé | Eléments interférant | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|----------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----------------|---|
| | Sb | As | Bi | Cd | Co | Cu | Cr | Au | Fe | Pb | Mn | Hg | Ni | Se | Ag | Te | Sn | Ti | Zn | Cl | SO ₄ | |
| Cd | + | 0 | 0 | | X | X | 0 | + | X | 0 | 0 | 0 | X | 0 | X | 0 | + | + | X | X | X | |
| Co | 0 | 0 | 0 | 0 | | X | 0 | 0 | X | 0 | 0 | 0 | X | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | X | 0 | 0 |
| Cu | 0 | 0 | 0 | 0 | X | | 0 | X | X | 0 | 0 | 0 | X | 0 | X | 0 | X | X | X | 0 | 0 | |
| Au | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | X | 0 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | X | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ni | + | 0 | 0 | X | X | X | 0 | + | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 | 0 | 0 | + | + | 0 | X | 0 | |
| Ag | - | 0 | 0 | 0 | 0 | X | 0 | - | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 0 | - | - | 0 | X | 0 | |
| Zn | + | 0 | X | X | X | X | 0 | + | 0 | 0 | X | X | X | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | X | 0 | |

2 - Essai avec le chlorure de césium, CsCl (solide)

La solution à essayer, de concentration moyenne, doit être en milieu chlorhydrique 1/5. L'attaque ayant été nitrique, l'antimoine et l'étain donnent des précipités Sb_2O_5 et SnO_2 , celui donné par l'antimoine est lentement soluble dans l'acide chlorhydrique 1/5 à la différence de celui donné par l'étain.

Le passage en milieu chlorhydrique peut déterminer une précipitation : argent $AgCl$, mercure Hg_2Cl_2 , plomb $PbCl_2$, thallium $TlCl$. Dans ce cas, filtrer et ajouter le chlorure de césium au filtrat. Introduire l'équivalent d'une tête d'épingle du réactif à la périphérie de la goutte. Les cristaux se forment vers le centre de l'essai.

Ne donne aucun précipité : Cr^{3+} .

Il faut considérer deux cas :

1° Il se forme un précipité immédiat :

Sb, As, Bi, Cd, Sn, Au, Pb, Te, Tl, Os, Ir, Pt, Pd.

2° Le précipité apparaît tardivement au cours de l'évaporation :

Co, Cu, Fe, Ni.

A. - Précipitation immédiate.

1° Lamelles, plaques hexagonales, incolores ou plaques rhombiques :

Antimoine

2° Précipité amorphe, quelques grains et lamelles hexagonales jaunes :

Arsenic

3° Prismes et lamelles incolores : plaques hexagonales ou rhombiques :

Bismuth

4° Tablettes hexagonales ou bipyramides effilées incolores : **Cadmium**

5° Octaèdres incolores, très petits : **Étain**

6° Tétraèdres brun jaune : **Or**

7° Cristaux opaques, blancs, en croix, en dendrites, prismes fourchues :

Plomb

8° Octaèdres et lamelles hexagonales jaunes : **Tellure**

9° Cristaux opaques, blancs, en croix : **Thallium**

10° Octaèdres jaunes ou orangés : **Osmium, Iridium, Platine, Palladium**

11° Mince rhombes et cristaux prismatiques : **Indium**

N.B. : **Ag** - beaux octaèdres de $AgCl$, recristallisables dans NH_4OH pour donner des cristaux plus grands.

B. – Ne se forme pas en solution diluée (0,1).

Les pages suivantes ne sont pas représentées

| | | |
|----------|----------|------------------------------------------------------------------------------------|
| | | de Sn semble similaire à celui de Se, avec lequel il pourrait alors être confondu. |
| Sn (0,1) | Te (0,1) | Mauvais précipité de Sn. |

Discussion

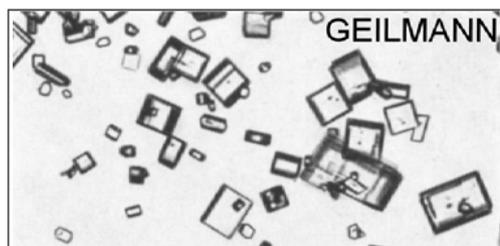
Bien qu'aucune autre solution ne puisse être trouvée pour l'interférence d'un quelconque des ions, seule l'interférence par le cuivre est d'une grande importance.

6) Or.

Composé formé : $\text{CsAu}^{\text{III}}\text{Cl}_4$, chlorure de césium et d'or ou tétrachloroaurate de césium.

Cet élément donne, à forte concentration, des petits tétraèdres et octaèdres jaune brunâtre, opaques, ainsi que des cristaux anisotropes, rectangulaires vert jaunâtre.

Mélanger la solution chlorhydrique de Au^{3+} avec un peu de CsCl , des aiguilles et de grandes plaquettes jaunes apparaissent. Le palladium et le platine fournissent également un précipité jaune, cependant ils diffèrent considérablement par leurs formes cristallines. Pas très sensible.

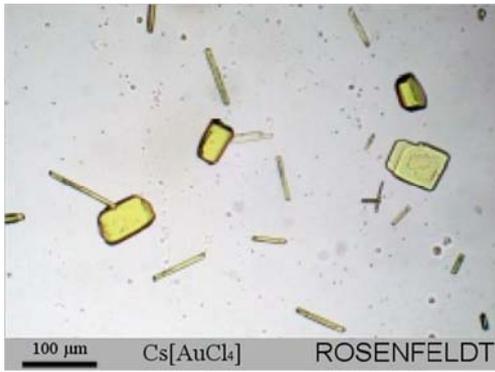


Tétrachloroaurate de césium, Chlorure de césium et d'or. CsAuCl_4 ou $\text{CsAuCl}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

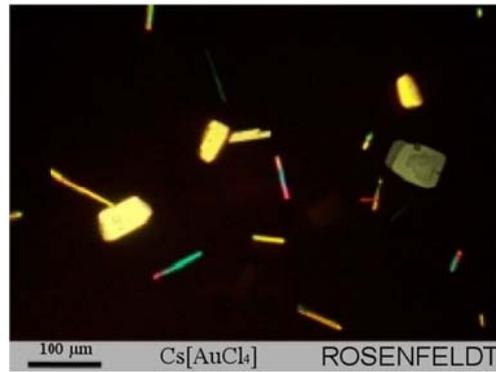
a) Cristaux monocliniques prismatiques de CsAuCl_4 , jaune pâle. X 100



b) Plaquettes rectangulaires rhombiques avec structure granulaire. Jaune pâle et faible dichroïsme, $\text{CsAuCl}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. X 100
Déplacer la solution de CsCl ou le résidu avec HAuCl_4 .



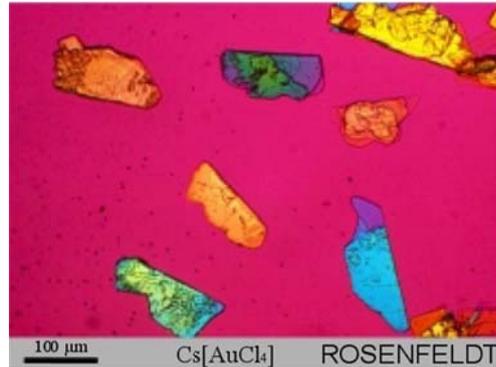
Tétrachloroaurate de césium



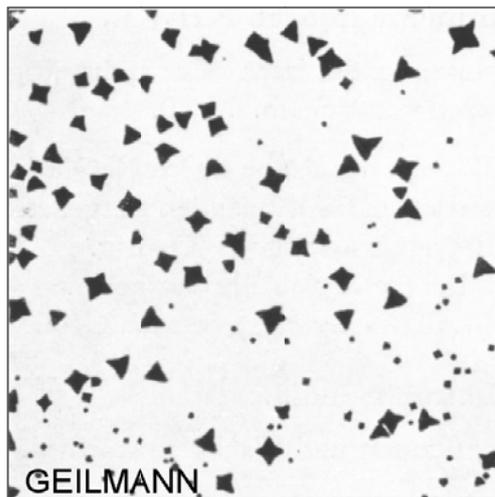
sur fond noir



en lumière polarisée



**Hexachloroaurate d'argent-césium, $\text{Cs}_2\text{Ag}[\text{AuCl}_6]$ ou
Chlorure de césium-argent-or, $2\text{CsCl} \cdot \text{AgCl} \cdot \text{AuCl}_3$**



Cubes brun noir, principalement en étoiles à 4 branches et aussi des polygones irréguliers. X 90.

Sensibilité : 0,2 μg de Cs.

Interférence : Pt^{4+} , Rb^+ .

N.B. : Équivalent de $\text{Cs}_2\text{AgAuCl}_6$, il existe le composé $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ ou CsAuCl_3 , chlorure aureux aurique de césium, tous deux de couleur noir jet qui est attribuée à la présence du même élément ou de deux éléments étroitement similaires à deux états de valence. Les spectres de poudre RX montre que le chlorure aureux aurique de césium est quadratique et contient les ions complexes $[\text{AuCl}_2]^-$, qui est linéaire, et $[\text{AuCl}_4]^-$, qui est carré.²²

N.B. : Formules de cinq chlorures triples avec leurs couleurs :

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| $\text{Cs}_4\text{Ag}_2\text{Au}^{\text{III}}_2\text{Cl}_{12}$ | Très noir opaque, poudre noire. |
| $\text{Cs}_4\text{ZnAu}^{\text{III}}_2\text{Cl}_{12}$ | Jaune, parfois rouge, transparent, poudre jaune pale. |
| $\text{Cs}_4\text{HgAu}^{\text{III}}_2\text{Cl}_{12}$ | Orange, transparent, poudre jaune. |
| $\text{Cs}_4\text{CuAu}^{\text{III}}_2\text{Cl}_{12}$ | Cristaux noirs, poudre brun pale. |
| $\text{Cs}_4\text{Au}^{\text{I}}_2\text{Au}^{\text{III}}_2\text{Cl}_{12}$ | Très noir, opaque, poudre noire. ²³ |

7) **Plomb.**

Composés formés : $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$ ou Cs_2PbCl_4 - $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{CsCl}$ monoclinique, $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{CsCl}$, CsPb_2Cl_5 quadratique.
Chloroplombite de césium.²⁴

L'introduction de l'acide chlorhydrique 1/5 détermine la formation de cristaux caractéristiques de PbCl_2 (page 41).

Si une partie du plomb passe en solution, il apparaît, avec le chlorure de césium, des cristaux incolores, de taille moyenne et de forme très variable : losanges, croix, octaèdres, dendrites, de forme tabulaire irrégulière avec indice de réfraction élevé et double réfraction faible. Un précipité apparaît dans une solution de Pb (0,1) de laquelle un peu de Pb a d'abord été précipité par HCl.

8) **Tellure.**

Composé formé : $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{CsCl}$ ou $\text{Cs}_2(\text{TeCl}_6)$. (Voir page 405)
Limite de sensibilité : 0,01 % de tellure.

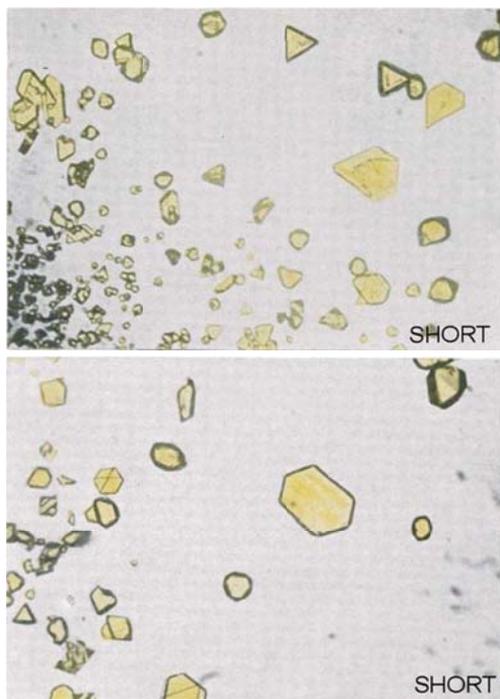
Cet élément réagit seulement sous ses valences faibles, il se forme alors à concentration moyenne, de petits octaèdres jaune miel principalement et à

²² <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01275a037>

²³ American Journal of Science, série 5, vol. III, page 314, 1922

²⁴ http://www.sciencemadness.org/library/books/Mellor_ACTITC_07.pdf (page 730)

faible concentration, des tablettes hexagonales et triangulaires à la périphérie de la goutte.



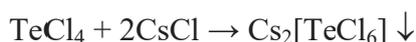
Hexachlorotellurate de césium.
Cs₂[TeCl₆]. Voir page 130.

Octaèdre jaune or et plaques minces à trois à six faces. X 70.

À partir d'une solution de TeO₂ dans HCl conc. avec CsCl.

Interférence : Sn⁴⁺, Au⁺³, Sb³⁺.

Sensibilité : 0,5 µg de Te.



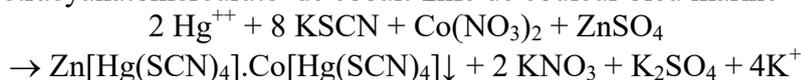
Si l'on recherche un tellurate : ajouter à la solution, une goutte d'acide chlorhydrique et une goutte de bisulfite de sodium. Évaporer à sec. Reprendre par l'acide chlorhydrique 1/5 et ajouter le chlorure de césium.

Interférences.

| | |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Te (0,1) Sb (1) | Précipité de Te en grande partie masquée par Sb. |
| Te (0,1) As(1) | Précipité de Te en grande partie masquée par As. |
| Te (0,1) Cd (1) | Aucun test pour Te. |
| Te (0,1) Au (1) | Aucun test pour Te. |
| Te (0,1) Au (0,1) | Te présent, mais en grande partie masqué par le précipité de Au. |
| Te-Fe | L'essai de Te se confond facilement avec le précipité de Fe même s'il est parfois possible de distinguer les deux. |
| Te (0,1) Hg (1) | Précipité de Hg masque apparemment Te. Aucun Te visible. |
| Te (0,1) Sn (1) | Aucun test pour Te discernable. |

Les pages suivantes ne sont pas représentées

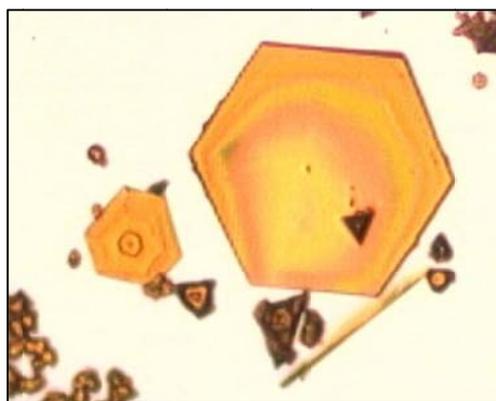
En présence de zinc et de cobalt, on a formation d'un sel double de tétracyanatomercurate de cobalt-zinc de couleur bleu marine³³ :



4) *Plomb.*

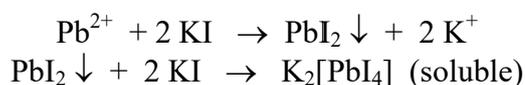
Composé formé : PbI_2 .

Limite de sensibilité : 0,01 % de plomb.



PbI_2 . Éclairage sur fond clair en transmission

Effectuer les précipitations selon la méthode B. La solution d'essai nitrique 1/100 donne, avec un petit fragment de réactif, des lamelles hexagonales, brillantes, jaune d'or avec de faibles reflets verdâtres, d'iodure de plomb. Ce composé est soluble dans un excès de réactif et décomposé par l'acide nitrique avec libération d'iode.



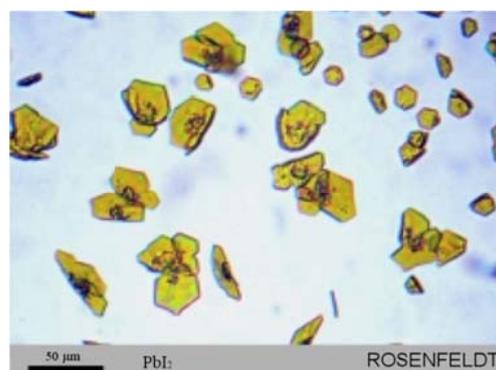
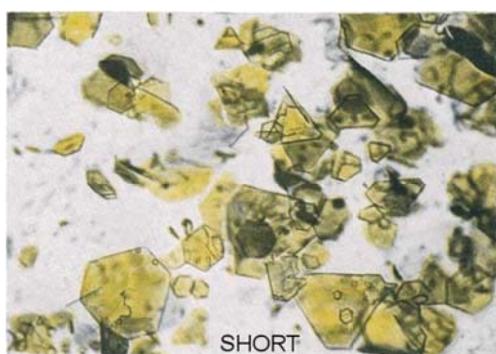
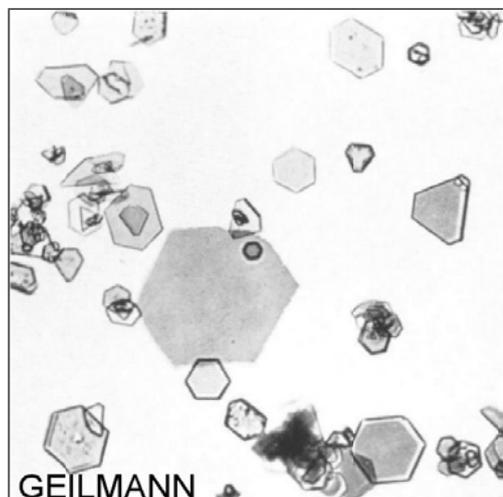
Si on dilue, le complexe³⁴ $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$ se détruit et PbI_2 précipite de nouveau.

³³ http://www.meduniv.lviv.ua/files/kafedry/tokshim/English/Analytical/Manuals_Analytchem/Cations%20reactions.pdf

³⁴ NOMENCLATURE: Un *complexe* est constitué d'un cation central avec un nombre de ligands unis à celui-ci. Les *ligands* peuvent être des ions (par ex. Cl^- , SCN^-) ou molécules non chargées (par ex. NH_3 , H_2O , $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$). Le nombre de ligands unis au cation est connu comme le *nombre de coordination* du cation.

En réalisant la précipitation à forte concentration de KI, sur le côté de la traînée de précipitation en outre des aiguilles incolores de $K_2[PbI_4]$, très biréfringentes.

Mélanger la solution de l'échantillon avec une solution diluée de nitrate de plomb (méthode B). Des tablettes hexagonales, jaune pâle, irisées de PbI_2 indique la présence d'iodure.



Comme l'iodure de plomb est soluble à chaud, on peut effectuer une filtration à chaud et obtenir, par refroidissement du filtrat, des cristaux très caractéristiques d'iodure de plomb. Il est préférable de diluer la solution.

Une goutte d'acide chlorhydrique 1/5 ajoutée à la solution contenant les cristaux d'iodure de plomb, provoque la formation sur ceux-ci, d'efflorescences aciculaires de chloriodure de plomb blanc et de cristaux aciculaires isolés de chlorure de plomb.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

4 – Essai avec le chlorure de césium solide, CsCl, et l'iodure de potassium solide, KI

Reprendre par l'acide chlorhydrique 1/5, le résidu d'évaporation de la solution nitrique du minéral. Placer sur les bords de l'essai un petit fragment d'iodure de potassium. Quand il est dissout, introduire un fragment de chlorure de césium sur le côté opposé. Les cristaux caractéristiques se forment au centre de la goutte.

Ne donnent aucun précipité : Cr^{3+} , Ni^{2+} et Ti^{4+} .

On peut distinguer :

A. Éléments réagissant rapidement.

- 1° Hexagones orangés à rouges, étoiles : **Antimoine**.
- 2° Précipité amorphe, rares hexagones aplatis, jaunâtres : **Arsenic**.
- 3° Hexagones, prismes hexagonaux, rouge carmin : **Bismuth**.
- 4° Octaèdres incolores : **Étain**.
- 5° Cristaux rouges en aiguilles ou en rhomboèdres : **Mercure**.
- 6° Cristaux octaédriques jaune d'or : **Or**.
- 7° Cristaux hexagonaux jaunes et aiguilles blanchâtres : **Plomb**.
- 8° Précipité amorphe, brun chocolat : **Sélénium**.
- 9° Précipité amorphe, brun chocolat : **Tellure**.
- 10° Précipité amorphe, jaune orangé : **Thallium**.
- 11° Rhomboèdres incolores : **Zinc**.

B. Éléments ne donnant un précipité qu'après évaporation.

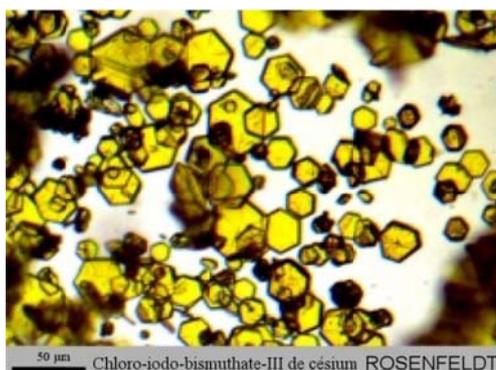
- 12° Cubes incolores : **Cadmium**.
- 13° Prismes et lamelles, bleu ciel : **Cobalt**.
- 14° Cristallites aciculaires, jaunes : **Cuivre**.
- 15° Octaèdres et lamelles : **Fer**.
- 16° Longues aiguilles jaunes : **Nickel**.

Tableau d'interférence

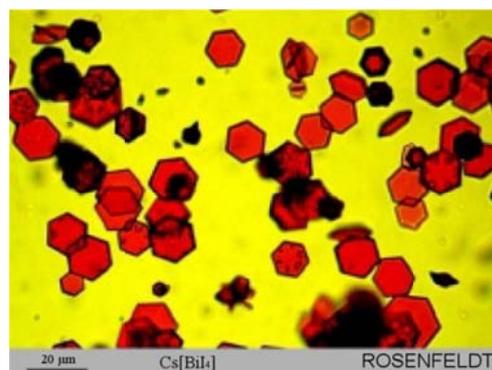
| Élément testé | Éléments interférents | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----------------|-----------------|---|
| | Sb | As | Bi | Cd | Co | Cu | Cr | Au | Fe | Pb | Mn | Hg | Ni | Se | Ag | Te | Sn | Ti | Zn | NO ₃ | SO ₄ | |
| Sb | X | X | O | O | X | O | X | O | O | O | O | O | X | - | O | X | O | O | O | O | O | O |

Les pages suivantes ne sont pas représentées

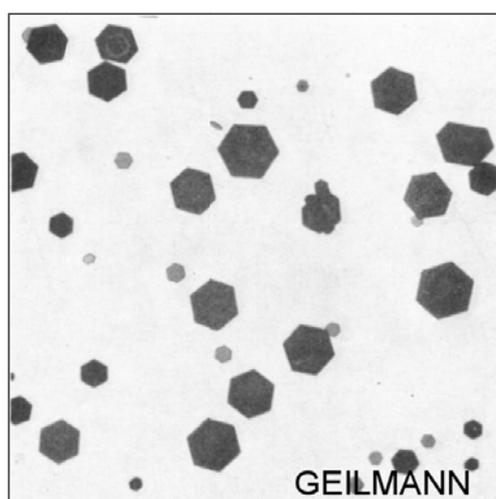
mieux avec CsCl, forme différents chloriodocomplexes sous forme de plaquettes hexagonales, jaunes et rouges. Le test se fait de préférence en solution acide chlorhydrique.



Chloriodobismuthate^{III} de césium



Iodobismuthate^{III} de césium



Iodobismuthate^{III} de césium,
Cs₃Bi₂I₉. Voir page 364

Plaques hexagonales rouge sang.
X 80.

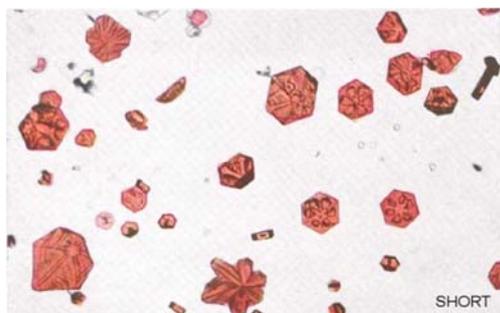
À la solution concentrée ou au résidu d'évaporation ajouter une goutte de réactif.

Réactif : Dans 20 ml d'H₂O, mettre en suspension 1,5 g de sous-nitrate de Bismuth³⁹, BiOH(NO₃)₂, et chauffer jusqu'à ébullition. Puis ajouter 7 g KI et goutte à goutte HCl à 10 %, jusqu'à ce que tout soit dissous, et filtrer après refroidissement complet.

Interférences : K, Na, NH₄ et Rb n'interfèrent pas.

Sensibilité : 0,05 µg de Cs.

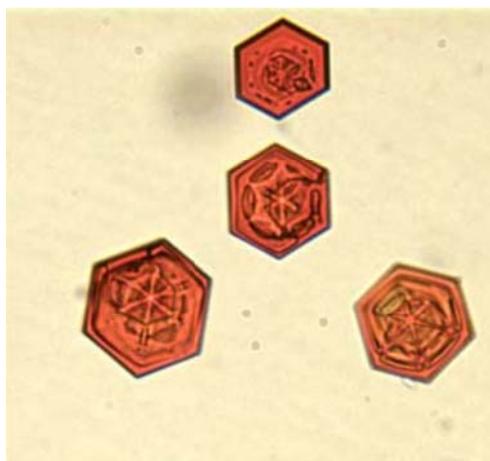
³⁹ Le nitrate de bismuth Bi(NO₃)₃, en solution diluée, se transforme en nitrates basiques, dont le plus important, BiOH(NO₃)₂, est le sous-nitrate de bismuth



Cristaux d'iodobismuthate^{III} de césium, $2\text{BiI}_3 \cdot 3\text{CsI}$.

Ci-dessus, X 250

et à droite, X 600



Interférences.

On peut appliquer aux mélanges de cet élément avec l'arsenic, le plomb, le sélénium et le tellure, les conclusions qui ont été formulées pour les mélanges de ces éléments avec l'antimoine.

Sb^{3+} Sauf lorsque l'un des éléments est fortement supérieur à l'autre, Sb et Bi peut généralement être séparé. Le test du Bi est plus sensible.

As^{3+} Il est difficile de distinguer As et Bi. Un moyen de distinction est en raison du fait que Bi donne simplement une couleur jaune tandis que As donne un précipité après que KI ait été ajouté et avant que CsCl soit ajouté

Cu^{2+} $\text{Bi}/\text{Cu}=0,1/1$ Bi est fortement masqué par Cu.

Se^{4+} $\text{Bi}/\text{Se}=0,1/1$ test négatif pour Bi. Des essais satisfaisants pour les deux éléments sont obtenus sans difficulté pour la guanajuatite, $\text{Bi}_2(\text{Se},\text{S})_3$

Te^{4+} $\text{Bi}/\text{Te}=0,1/1$ Bi masqué par Te. Le test d'iodure double pour Bi pour la tétradymite, Bi_2Te_3 , n'est pas satisfaisant. Le test au chlorure de césium doit être utilisé à la place.

Au^{2+} Bi masqué par Au.

Discussion

Lorsque l'arsenic et l'antimoine sont en solution (et le sélénium n'est pas en solution) et que la concentration en bismuth est suffisamment élevée (un bon test donné par une solution à 0,1 %), le spot test à la thiourée pour le bismuth sera utile. L'interférence majeure de l'or peut également être résolue par l'utilisation de ce spot test. Pour les interférences mineures du cuivre et de tellure, le test au chlorure de césium constituera une solution satisfaisante et le

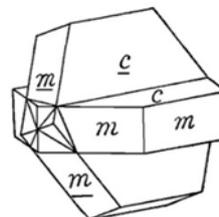
Les pages suivantes ne sont pas représentées

5 – Essai avec le chlorure de rubidium, RbCl (solide)

1) *Arsenic.*

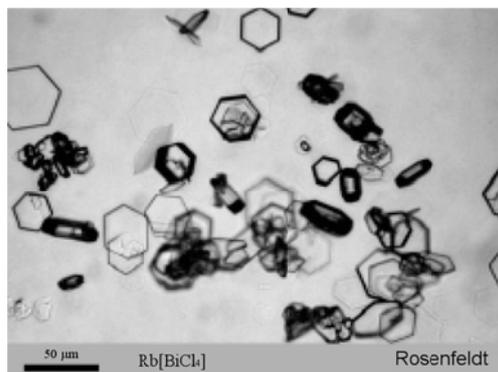
Composé formé : $2\text{AsCl}_3 \cdot 3\text{RbCl}$.

Ce sel de rubidium correspondant, est $3\text{RbCl} \cdot 2\text{AsCl}_3$. Les formes observées sont c, m, r et z. Les faces r et z sont rarement présentes, mais quand celles-ci se produisaient on ne peut voir si elles présentent une symétrie rhomboédrique ou pas. La macle de pénétration est fréquente, le plan de maillage étant le rhomboèdre $\bar{1}11$.



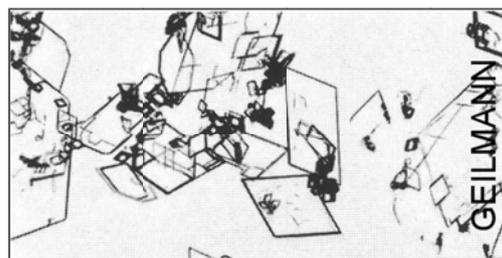
2) *Bismuth.*

Composés formés : $2\text{BiCl}_3 \cdot \text{RbCl}$ ou RbBi_2Cl_7
 $\text{BiCl}_3 \cdot \text{RbCl}$ ou RbBiCl_4



Tétrachlorobismuthate^{III} de rubidium, $\text{Rb}[\text{BiCl}_4]$ ou $\text{RbCl} \cdot \text{BiCl}_3$.

N.B. : KI transforme le précipité en iodobismuthate de rubidium, $3\text{RbI} \cdot 2\text{BiI}_3$ ou $\text{Rb}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$, en rhombes et hexagones plus petits, rouge sang.



Chlorure de rubidium-bismuth.
 $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{RbCl}$ ou $\text{Rb}_2[\text{BiCl}_5] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

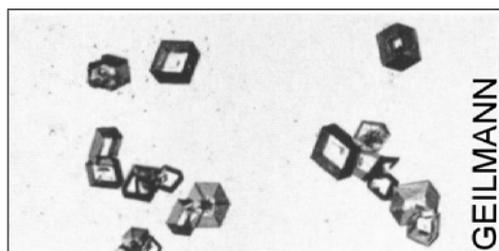
Plaquettes incolores en losanges.
 X 65.

À une solution acide de BiCl_3 ajouter un grain de RbCl .

Sensibilité : 0,2 - 0,3 µg de Bi.

3) *Cadmium.*

Composé formé : $2\text{RbCl}\cdot\text{CdCl}_2$ ou $\text{Rb}_2[\text{CdCl}_4]$.



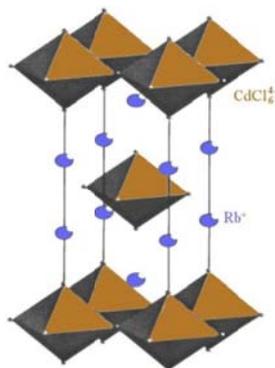
Chlorure de cadmium-rubidium.
 Rb_2CdCl_4 .

Rhomboèdres bien formés, cristaux clairs. X 90.

Dans la goutte de chlorure pas trop diluée insérer un grain de RbCl solide. Les cristaux se forment immédiatement avec la dissolution de RbCl .

Interférences : de nombreux métaux et le sulfate empêchent la réaction.

Sensibilité : 0,05 - 0,1 μg de Cd.



4a) **Étain-(IV).**

Composé formé : $\text{SnCl}_4\cdot 2\text{RbCl}$ ou $\text{Rb}_2[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$,
hexachlorostannate de rubidium, système cubique

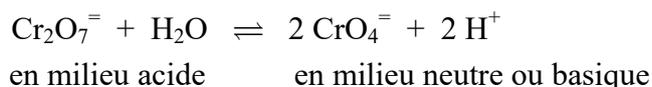


La précipitation doit être effectuée juste en-dessous de pH 7 pour éviter l'hydrolyse du précipité.

Si le test pour Ag^+ , Pb^{2+} et Tl^+ est négatif, mélanger une goutte de la solution de l'échantillon avec une goutte d'acide chlorhydrique 1/1, puis couvrir en laissant une petite goutte d'une solution de RbCl sous le couvre-objet (à faible teneur en étain, vous pouvez ajouter quelques cristaux de RbCl). Il se forme des cristaux isométriques, principalement des octaèdres et tétraèdres, incolores de formule $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

6 - Essai avec le bichromate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou de potassium, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



Ajouter à la solution nitrique au 1/100, un fragment de bichromate d'ammonium ou de bichromate de potassium. Les cristaux se forment autour du fragment de réactif.

Ne donne aucun précipité : Au, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sb, Se, Te et Zn.

Précipités cristallins avec : Ag^+ , As^{3+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Hg^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Tl^+ .

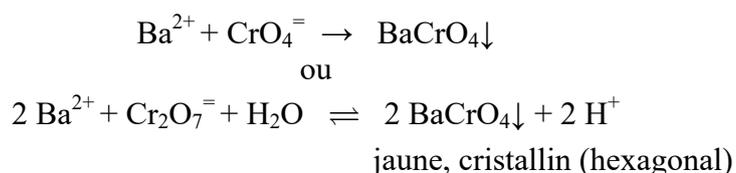
Les tests microchimiques important sont la précipitation du cadmium, argent et thallium.

Essai préliminaire pour la plaque à godets

Mélanger la solution neutre avec une solution de dichromate de potassium. Un précipité jaune indique Sr, Ba, Pb, ainsi que Sr, Cd, Hg ou Tl (Sr accuse un retard significatif de cristallisation); l'argent fournit un précipité brun rougeâtre.

Le chromate de Sr est soluble dans l'acide acétique dilué, le chromate de Ba est dissout uniquement par l'acide nitrique dilué, le chromate de Pb est insoluble dans l'acide nitrique.

Mélanger le précipité jaune avec une solution de Sel de Seignette à 10 % et alcaliniser avec une solution d'hydroxyde de sodium, le chromate de plomb est complexé dans la solution.



1) *Argent.*

Composés formés : $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou Ag_2CrO_4 . (Voir page 236)

Limite de sensibilité : 0,5 % d'argent.

Précipitation selon la méthode B. Il se forme lentement des cristaux lamellaires, allongés, très caractéristiques, de couleur rouge carminé à noirâtre pour le dichromate d'argent et de couleur jaune pour le chromate d'argent. Si la concentration en argent est faible, les cristaux se forment à la périphérie de la goutte.



**Cristaux de
bichromate
d'argent.**

obtenus à partir
d'une solution de
nitrate d'argent à
0,5 %. X 70.

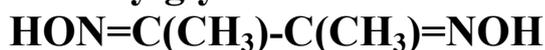
Sensibilité : 0,2 µg
de Ag.



obtenus à partir d'une solution de
nitrate d'argent à 0,1 %. X 70.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

7 - Essai à la diméthylglyoxime



Synonymes : Diméthylglyoxime; Diactyldioxime; 2,3-Butanedione, dioxime; 2,3-diisonitrosobutane; biacétyl dioxime; diacétyldioxime.

Test effectué par le mélange de solutions dans l'acide nitrique dilué, neutralisation avec NH_4OH et ajout du réactif.

Une goutte de réactif est ajoutée à une goutte contenant une solution de l'élément dans une solution neutre ou faiblement alcaline.

Ne donne aucun précipité : Ag, Cd, Co, Mn et Se.

- As Une solution de 1 % de NH_4OH précipite une grande partie de l'arsenic en octaèdres incolores.
- Cu Aucun précipité dans la solution d'acide nitrique 1 %. Dans l'ammoniac 1 %, un fort précipité de grains fins jaunes et d'aiguilles se forme.
- Cr Précipité brun-jaunâtre à grains fins. Aucun précipité dans une solution nitrique 1 %.
- Fe Aucun précipité à l'ajout d'une goutte de NH_4OH 1 % au fer dans l'acide nitrique à 1 % ou moins. La couleur de la goutte brunit. Aucun précipité à l'ajout de la diméthylglyoxime.
- Hg Précipité de très petits grains noirs. Blanc en lumière réfléchie.
- Ni Forte précipitation immédiate de petites aiguilles roses.
- Pb Fort précipité de très petits grains noirs. Blanc en lumière réfléchie.
- Te L'ajout de NH_4OH 1 % donne un précipité brun noir. Aucun précipité dans une solution nitrique à 1 %.
- Zn L'ajout de NH_4OH 1 % donne un précipité blanchâtre. Aucun précipité en solution nitrique à 1 %.

a) Recherche du nickel. (Voir page 378)

Composé formé : nickel diméthylglyoxime $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$

Limite de sensibilité : 0,01 % de nickel.

Ajouter un excès d'ammoniaque à la solution chlorhydrique ou nitrique pour obtenir un pH ~8. Filtrer. Déposer à côté du filtrat une goutte de réactif (Soit la solution alcoolique, soit de préférence une solution aqueuse neutre du dérivé

Les pages suivantes ne sont pas représentées

10 – Action de l'acide sulfurique

Ajouter, à la solution chlorhydrique à 5% du minéral, une très petite goutte d'acide sulfurique 1/5. La réaction étant plus ou moins rapide. Les sulfates peu solubles sont formés par Ca, Sr, Ba et Pb. Un précipité blanc survenant immédiatement indique le baryum ou le plomb. Le calcium et le strontium donnent également des précipités blancs peu solubles, cependant, ceux-ci sont souvent (pas toujours !) en fort retard de cristallisation. Pour confirmer une réaction apparemment négative, on laisse, de préférence s'évaporer lentement à froid pendant une dizaine de minutes ou sur une plaque chauffante.

Les ions Ag, Ba, Ce, Pb, Sr, Tl forment des sulfates insolubles.

Les sulfates d'argent Ag_2SO_4 et de thallium Tl_2SO_4 cristallisent rarement dans ces conditions, ce sont des cristaux de forte taille qui ne peuvent être confondus avec les sulfates alcalino-terreux.

Le plomb, qui a déjà été mis en évidence au cours des premières réactions, sera presque entièrement insolubilisé par l'acide chlorhydrique à 5 % sous forme de PbCl_2 (Voir page 41).

Il peut cependant se produire dans le filtrat un précipité granuleux de sulfate de plomb et plus rarement des cristaux en croix ou des prismes orthorhombiques de PbCl_2 , c'est pourquoi il est préférable d'opérer en milieu nitrique au 1/100.

De nombreux éléments trivalents forment en présence d'ammonium, de potassium, de rubidium, de césium ou de Tl^+ et Tl^{3+} des sels doubles peu solubles de formule :



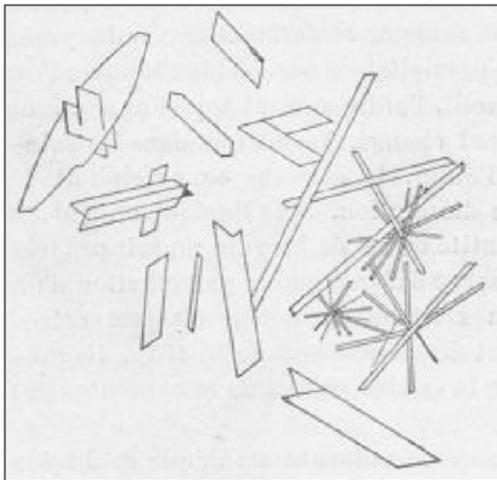
ce que l'on appelle des « aluns ». (Voir page 169)

a) Calcium.

Composé formé : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypse). Voir page 458.

Limite de sensibilité : 0,5 % de calcium dans la solution.

Lorsqu'il se sépare de sa solution dans l'acide sulfurique concentré, le sulfate de calcium cristallise anhydre, à l'état d'anhydrite CaSO_4 , et se présente en prismes courts ou lamelles appartenant au système orthorhombique. Mais la précipitation des sels calciques facilement solubles, au moyen de l'acide sulfurique ou des sulfates, produit toujours le sel hydraté, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ou gypse, en cristaux prismatiques du système monoclinique dont la longueur varie entre 15 et 90 μ . Mais leur aspect est très variable, suivant la teneur en acide de la solution. Les acides forts diminuent la sensibilité de la réaction et les quelques cristaux qui se séparent sont ténus, aciculaires et groupés en faisceaux ou en éventails. L'addition d'acétate de sodium ou d'ammonium provoque une nouvelle précipitation et la formation des prismes aplatis à faces terminales obliques ($65^\circ 36'$ par rapport à l'allongement), ainsi que fréquemment des macles connues sous le nom de cristaux en fer de lance, aspect qu'on trouve représenté dans la nature par le gypse. Si l'on a affaire à des solutions très diluées, elles doivent être évaporées jusqu'à ce que le bord de la goutte commence à se dessécher; les cristaux se forment alors à partir du bord d'une manière très caractéristique.



Sulfate de calcium (gypse), X 200. Les aiguilles proviennent d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique; les cristaux courts et les macles à partir d'une solution avec un peu d'acide acétique.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

11 – Action du sulfate de césium, Cs_2SO_4

- 1° Des octaèdres :
- Octaèdres incolores d'alun de césium : **Aluminium**
 - Octaèdres violacés d'alun de césium et de chrome : **Chrome**
- 2° Autres formes :
- Aiguilles et prismes obliques de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: **Calcium**
 - Fins granules de BaSO_4 ou SrSO_4 (par recristallisation à partir de H_2SO_4 conc., Ba donne des croix plumeuses et Sr des cristaux en forme de poignard). **Plomb, Baryum et Strontium**

1° Formation des aluns : $\text{CsX}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Les éléments réagissant, X, sont : Al, Cr, Fe, Ga, In.

Le mot alun désigne aujourd'hui tout sulfate double dont la formule peut s'écrire : $[\text{Me}^I\text{Me}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, les symboles Me^I et Me^{III} désignent des cations, généralement métalliques, respectivement mono- et trivalents, parmi lesquels : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , et aussi NH_4^+ et des ions dérivés des amines organiques, de l'hydrazine et de l'hydroxylamine ; les métaux trivalents peuvent être Al^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ir^{3+} . Les aluns correspondant à chaque couple possible ne sont pas tous connus.

Après avoir précipité les hydroxydes par l'ammoniaque, décanter et laver le résidu avec de l'eau distillée. Ajouter une quantité d'acide sulfurique au 1/5 insuffisante pour dissoudre tout le précipité, ce qui évite un excès d'acide gênant la réaction.

Introduire alors un petit fragment de sulfate de césium sur la marge de la goutte : d'autre part, placer en un point déterminé à l'intérieur de la goutte, un petit cristal d'alun de césium. Dans le cas, d'une réaction positive, ce petit cristal s'accroît et il se forme d'autres cristaux à proximité. Souvent le germe d'alun de césium n'est pas nécessaire. Si on ne dispose pas d'alun de césium, rayer légèrement la surface de la lame avec une tige de verre effilée.

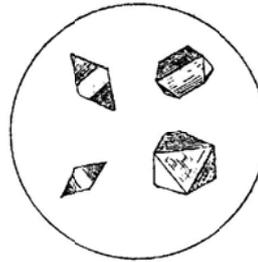
Pour éviter la précipitation des Cs-Halogéno-complexes, il faut tout d'abord évaporer avec un peu d'acide sulfurique jusqu'à fumées blanches sur la lame ! On élimine ainsi les chlorures.

1) *Aluminium.*

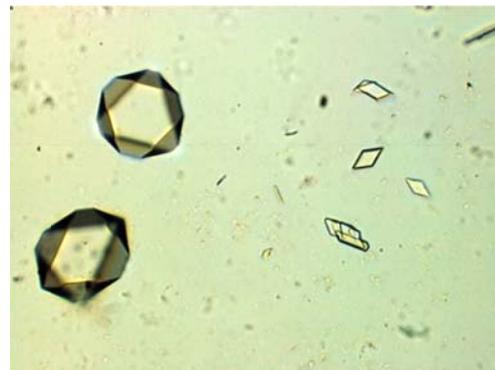
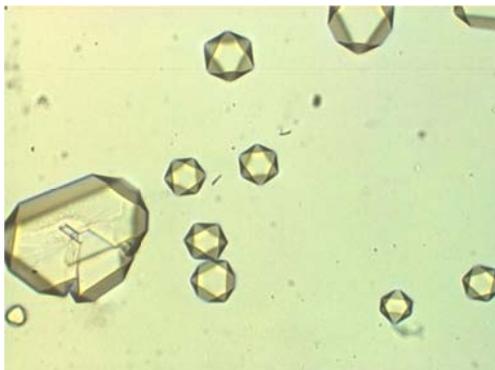
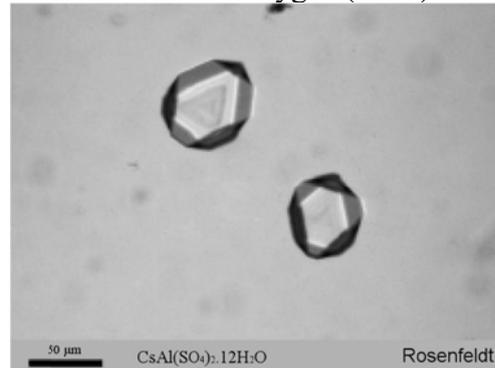
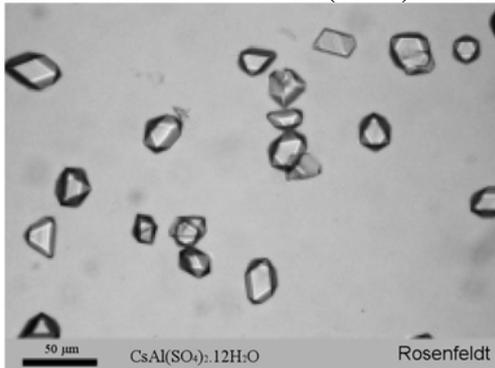
Composé formé : $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.



selon H. Behrens (1894)



selon L. Beulaygue (1901)



Ces cristaux d'alun de césium isotropes caractéristiques, les combinaisons de cubes et d'octaèdres, indiquent la présence de l'aluminium. En lumière polarisée croisée transmise

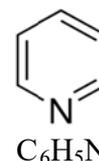
Les cristaux incolores de $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sont généralement octaédriques, très brillants ou plus rarement avec la combinaison de l'octaèdre et du cube. Dans les solutions tant soit peu concentrées, la formation de

Les pages suivantes ne sont pas représentées

14 - Essai avec le thiocyanate de potassium, KSCN en présence de pyridine, C₅H₅N.

Thiocyanate de potassium (ou sulfocyanure) KSCN M.M.: 97,18

La pyridine réagit avec certains métaux en formant des composés de coordination. Le groupe qui est responsable de ceci et le groupe amine tertiaire =N- qui, avec la paire libre d'électrons de l'azote, possède une valence résiduelle et donc forme des produits d'addition.⁶³



Ces précipités ont la formule générale M(C₅H₅N)₄₋₂(SCN)₂, avec le nom de Thiocyanate de métal²⁺-pyridine (2:1:4 ou 2:1:2).

pour M = métal divalent ; Co(py)₄(SCN)₂ ; Cu(py)₂(SCN)₂ ;
Ni(py)₄(SCN)₂, bleu ciel ; Cd(py)₂(SCN)₂ ; Mn(py)₄₋₂(SCN)₂ ;
Zn(py)₂(SCN)₂. Avec py pour C₅H₅N.

Le cuivre, en présence de pyridine, se combine avec le thiocyanate pour donner un pyridinothiocyanate de cuivre insoluble dans l'eau [Cu(C₅H₅N)₄](SCN)₂. Ce complexe de cuivre est soluble dans le chloroforme et le bromobenzène donnant une solution verte qui peut servir comme base pour le dosage colorimétrique de cuivre.

[Pd(C₅H₅N)₄](SCN)₂ est obtenu à partir d'une solution alcaline de pH 11 contenant un excès de KSCN et de pyridine.⁶⁴

Rh³⁺(SCN)₃(C₅H₅N)₃,⁶⁵ est un complexe 1:3:3.

Dissoudre dans l'eau un peu de pyridine avec KSCN, puis diffuser contre la solution neutre de l'échantillon (méthode B). De nombreux ions forment des sels complexes bien cristallisés, cependant, les précipités sont généralement au départ presque cryptocristallins et se transforment seulement avec le temps en cristaux plus grands.

a) *Thiocyanate de cobalt-tripyrindinium*. Co(C₅H₅NH)₃(SCN)₅

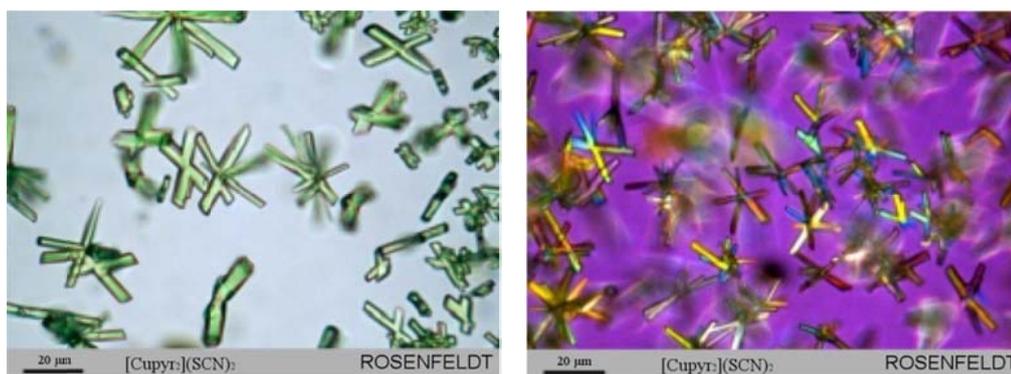
À une goutte d'échantillon faiblement chlorhydrique ajouter des granules de chlorhydrate de pyridine et y amener un morceau de NH₄SCN. Germination par griffure. Voir page 376.

⁶³ *Organic reagents in inorganic analysis*, Ibert Mellan

⁶⁴ *Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions*, Johann Korkisch

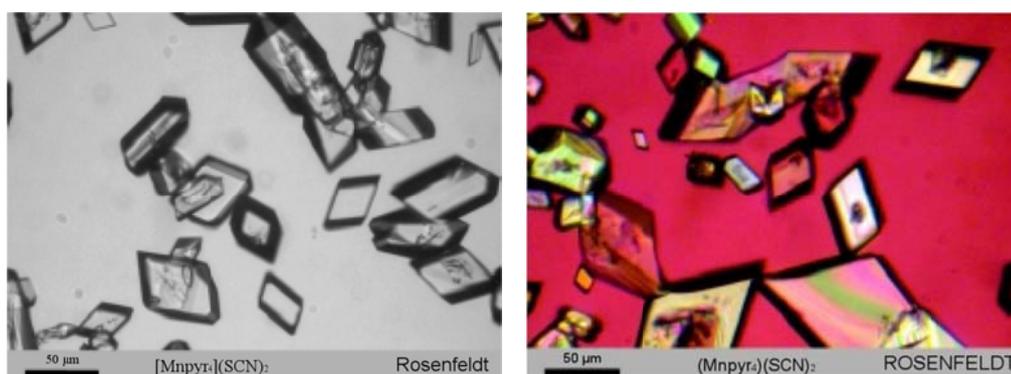
⁶⁵ rayal.guidechem.com/dictionary/de/1983015808.html

c) *Pyridinوثiocyanate de cuivre*. $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2$



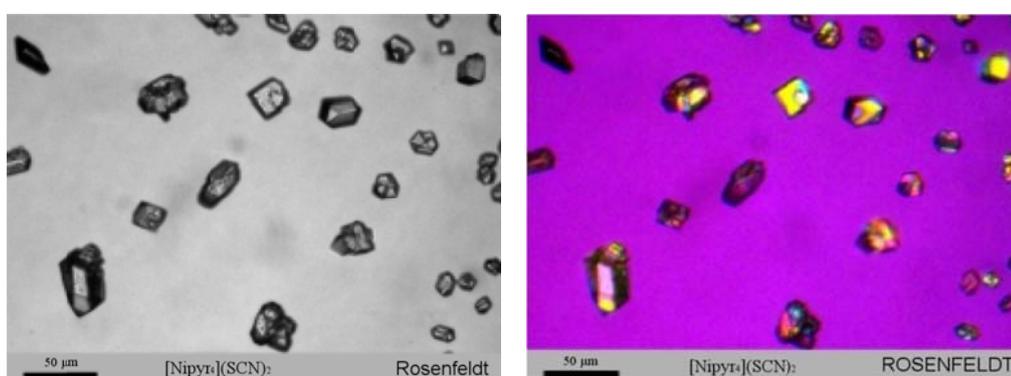
en lumière polarisée

d) *Pyridinوثiocyanate de manganèse*. $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$



en lumière polarisée

e) *Pyridinوثiocyanate de nickel*. $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{SCN})_4$
forme des cristaux verts hémisphériques

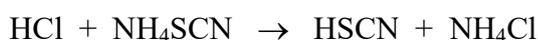
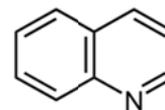


en lumière polarisée

Les pages suivantes ne sont pas représentées

15 - Essai avec le thiocyanate de potassium, KSCN en présence de quinoléine, C₉H₇N.

Pour ce test, l'échantillon doit être dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. Une petite goutte de quinoléine est mélangée avec un volume égal d'acide chlorhydrique 6N. On y ajoute la goutte d'essai. Elle est ensuite connectée de la manière habituelle avec une goutte de solution saturée de thiocyanate d'ammonium. Une phase huileuse se sépare rapidement et les cristaux se développent au fil du temps à partir des gouttelettes d'huile. Après une demi-heure ou plus, la goutte se remplit de cristaux de chlorure d'ammonium provenant de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le thiocyanate d'ammonium. Le cobalt développe des dendrites bleu clair et des lames cristallines bleues à partir des gouttelettes d'huile bleue.

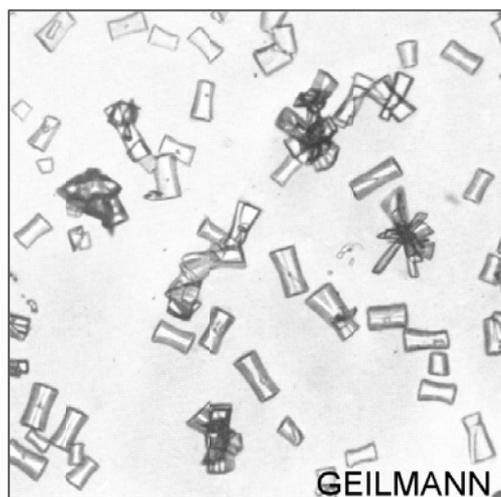


Réactifs : 1) 6 parties de quinoléine, 4 parties de HCl conc., 4 parties H₂O et
2) solution saturé de NH₄SCN.

a) Thiocyanate de vanadium quinoléinium, [C₉H₇NH]₄[V^{II}(NCS)₆].H₂O ?

Le vanadate est réduit en V(II) dans H₂SO₄ 1-2N par un amalgame de zinc.

Ajouter à la solution pas trop diluée de vanadium(II), faiblement acidifiée avec HCl, pH 5,2-5,5, une goutte de réactif quinoléine et mélanger. Puis, déposer la solution de thiocyanate. Le vanadium provoque une huile incolore et les cristaux ont difficultés à se former.



L'émulsion huileuse va être agitée, s'il n'y a pas de cristallisation spontanée.

D'abord en fines gouttelettes huileuses, qui se convertissent en cristaux prismatiques et tablettes vert pâle. La plupart généralement en forme de sablier et étoiles. X 165.

Interférences : Ti, Zr, U et autres.

Sensibilité : Faible sensibilité, réaction parasite.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

19. Recherche des métaux alcalins

1) Mise en solution du minéral.

Il est souvent nécessaire de rechercher ces éléments dans les minéraux insolubles qui sont surtout des silicates :

Mélanger dans une capsule de platine, la poudre du minéral avec deux parties de fluorure de calcium et cinq gouttes d'acide sulfurique. Évaporer au bain d'air.

Chauffer ensuite jusqu'à disparition complète de l'acide sulfurique (plus de vapeurs blanches). Reprendre par l'eau le résidu. Filtrer et effectuer les essais sur le filtrat.

Dans le cas des silicates solubles, attaquer avec l'acide sulfurique 1/1. Évaporer et reprendre par l'eau.

2) Réaction avec l'acétate d'uranyle, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

N.B. : L'acétate d'uranyle doit être conservé à l'abri du verre, dans un tube de plexiglass, par exemple.

Préparation du réactif : ⁷⁵

- Peser 9 g d'acétate d'uranyle,
- les introduire dans un ballon jaugé de 100 ml,
- ajouter 6 ml d'acide acétique glacial,
- compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée,
- chauffer à 70°C,
- agiter jusqu'à complète dissolution.

Déposer une goutte de la solution à essayer sur une lamelle porte-objet. Amener doucement à sec. Placer à proximité une goutte de réactif. Avec un fil de platine, amener un chenal de réactif sur le résidu de la goutte à essayer. Augmenter le volume du réactif sur le résidu en inclinant légèrement la lame. Cette méthode faisant agir plus lentement le réactif, donne des cristaux plus volumineux.

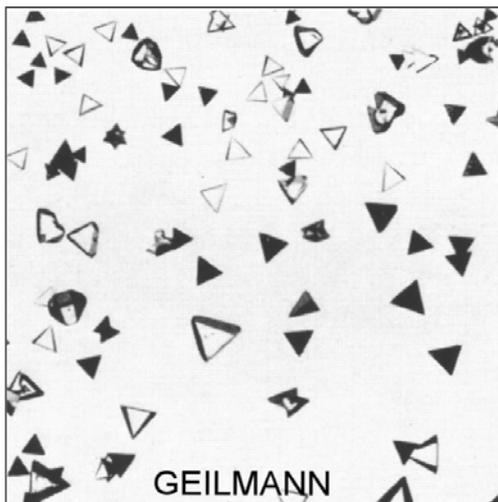
Il peut se former :

⁷⁵ https://www.ixarm.com/xha_gemo_documents.php3?get_document=IMG/pdf/FI-512-B-1.pdf

- 1) Des tétraèdres isotropes jaune soufre : **Na**
- 2) Après évaporation, des prismes quadratiques, aciculaires, se formant sur les bords de la goutte : **K, Rb, Cs, Tl, (NH₄)**
- 3) Des rhomboèdres, des octaèdres : **Mg, Cd, Mn, Co, Ni, Fe, Zn.**
- 4) Cristaux prismatiques d'acétate double d'uranyle-**lithium**
- 5) Précipité amorphe : ions donnant un composé insoluble avec UO₂ en milieu acétique : **PO₄³⁻, AsO₄³⁻, MoO₄⁼, WO₄⁼.**

Description des réactions produites pour chaque élément.

- 1° Des tétraèdres isotropes jaune soufre : **Na** : **NaUO₂(CH₃COO)₃**
Voir page 343.



Uranyle acétate de sodium.

Tétraèdres jaune pâle, bien formés,
X 65.

Interférences : A sec, tous les acides forts, sont par conséquent évaporés, ainsi que de grandes quantités de sel d'ammonium et d'autres métaux alcalins. Les métaux divalents forment des composés triples. Le sulfate réagit mal.

Sensibilité : 0, 5 µg de Na.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

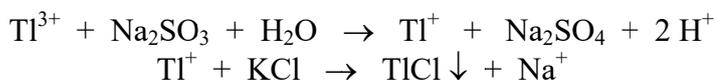
CARACTERISATION DES ELEMENTS

CARACTERISATION DU THALLIUM

I – En tant que thallium monovalent

Le thallium monovalent est analytiquement semblable au potassium (hydroxyde facilement soluble, précipitant comme hexachloroplatinate) ou plutôt au césium mais il ressemble aussi à l'argent, cependant, les précipités ne sont pas solubles dans NH_3 , parce que le thallium ne forme pas de complexes ammine. Tous les tests pour le potassium (rubidium, césium) sont univoques, seulement en l'absence de thallium.

Réactions redox. L'ion thalleux n'est pas oxydé à l'ébullition par l'acide nitrique, mais l'eau régale, le chlore et le brome le convertissent facilement en ion trivalent thallique. Le dioxyde de soufre ou HI réduisent Tl^{3+} en Tl^+ .

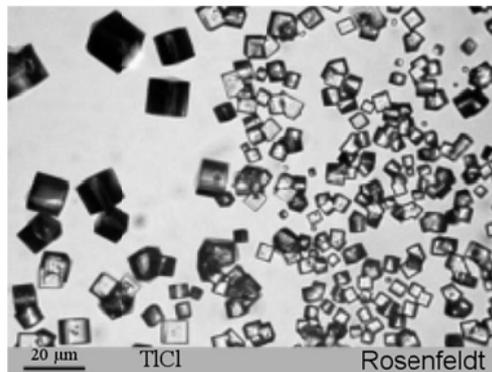


a) *Chlorure thalleux*, TlCl

Le test est spécifique s'il est effectué comme suit :

Transférer une goutte de la solution d'essai sur une lame et évaporer complètement à sec. Placer sur le résidu une goutte d'un mélange à 1 volume HNO_3 conc. (14M) et 4 volumes de HCl conc. (12M); encore une fois, évaporer à sec. Placez une goutte de HCl 0,1M sur le résidu. Après quelques minutes, transvaser la solution claire au centre d'une autre lame et l'exposer à une atmosphère de dioxyde de soufre (qui peut être obtenu en ajoutant 0,5 ml de HCl concentré dans un flacon contenant environ 10 g métabisulfite $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ou ajouter quelques cristaux de sulfite de sodium, Na_2SO_3 .

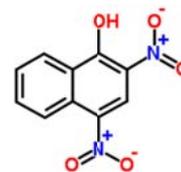
Les cristaux de TlCl précipitent en cubes (à partir de solutions diluées), croix, élégantes rosettes régulières et hexagones. Ceux-ci sont blancs rayonnant en lumière réfléchie, mais presque noirs en lumière transmise en raison de leur haut indice de réfraction. Les cristaux se dissolvent à nouveau si la goutte de test est exposée à des vapeurs de brome.



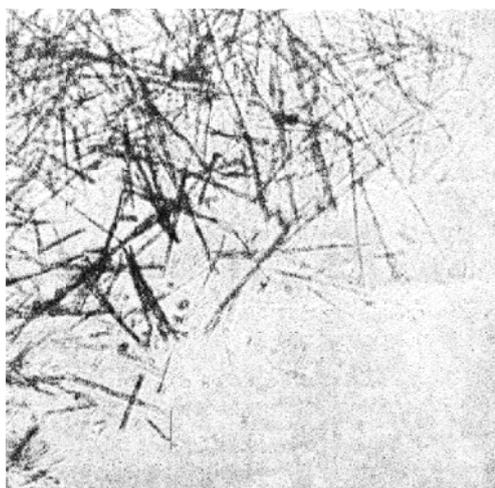
II – En tant que thallium trivalent

Réaction avec le 2,4-dinitro-1-naphtol (Martius jaune)

Réactif : solution saturée de 2,4-dinitro-1-naphtol dans la pyridine qui est diluée par trois volumes d'eau.



Placer une goutte de la solution d'essai légèrement acide sur la lame et ajouter une goutte de la solution du réactif.



Interférence : les ions cobalt donnent la même réaction que le thallium et empêche la détection de cet élément.

Le cation Tl^{+1} ne réagit pas.

Danger des sels de thallium :

<http://www.societechimiquedefrance.fr/thallium.html>

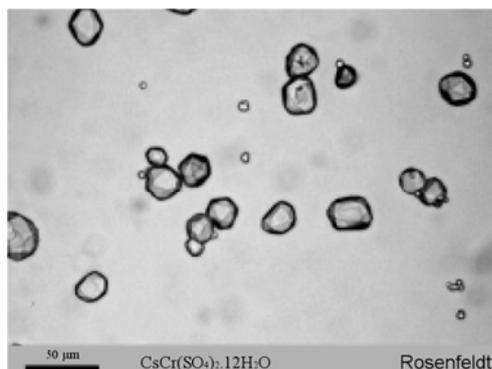
https://www.carlroth.com/downloads/sdb/fr/2/SDB_2552_CH_FR.pdf

CARACTERISATION DU CHROME.

Les valences stables du chrome sont Cr^{3+} et Cr^{6+} (chromate). Pour le test microchimique les chromates solubles sont préférables (Voir ci-dessous) ; vous pouvez tester le Cr^{3+} comme l'alun de césium, mais est également Al, Ga et In, forment des aluns de même forme cristalline. De nombreux éléments forment des chromates peu solubles ; le chromate d'argent est analytiquement important.

a) Comme alun de césium, $\text{CsCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Voir page 171

Si le Cr^{3+} est présent, transférer un peu de CsCl dans la solution sulfurique de l'échantillon. Il se forme un alun de chrome-césium.



b) Action du nitrate d'argent.

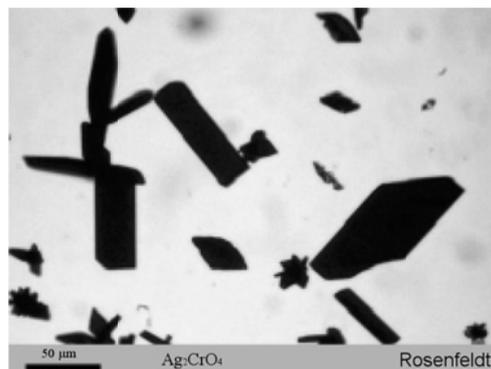
Composé formé : Ag_2CrO_4 (Voir page 139)

Après la désagrégation par fusion oxydante, le chrome est à l'état de chromate, dans le cas contraire l'oxydation du Cr^{3+} en chromate est recommandée par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ (Voir ci-dessous).

Mélanger la solution de l'échantillon avec HNO_3 5M, recouvrir d'une lamelle couvre-objet et aspirer une solution de AgNO_3 dans HNO_3 5M sous la lamelle. Dans ces conditions, des cristaux tabulaires de chromate d'argent, ou jaune de chrome, de toute beauté se forment. Si le test s'avère négatif, on le réalise avec HNO_3 1M et peut être une migration de NH_3 1M de côté sous la lamelle. Par précipitation en milieu neutre le test est bien plus sensible, mais il crée cependant un précipité très finement cristallin.



en lumière polarisée



en rétroéclairage

c) Action de l'acétate d'argent.

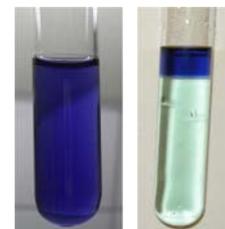
Le composé formé est le même que ci-dessus : Ag_2CrO_4 , en grains jaunes finement divisés. *Sensibilité* : 4 μg de Cr.

Le nitrate d'argent donne avec un chromate, des cristaux en forme de X (losanges et hexagones), rouge sombre de formule $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu nitrique, plus pâles et de forme identique, de formule Ag_2CrO_4 en milieu neutre. *Sensibilité* : 25 μg de Cr. En présence d'ions sulfuriques, la réaction est beaucoup plus sensible; il apparaît des cristaux de chromatosulfate d'argent, Ag_2CrSO_7 , avec un atome d'oxygène partagé entre les groupes chromate et sulfate $[\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{CrO}_3]^{2-}$. *Sensibilité* : 0,0035 μg de chrome métal.

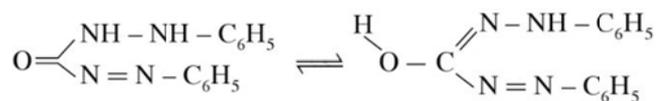
d) Comme peroxyde de chrome

Dans un petit bécher contenant 5 ml NaOH M ajouter H_2O_2 . Sous agitation, ajouter la solution d'échantillon. Le Cr^{3+} se transforme en chromate jaune.

Acidifier maintenant avec l'acide sulfurique dilué, il se forme initialement un peroxochromate brun soluble, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ ou tétraperoxochromate de sodium, puis brièvement un peroxyde de chrome bleu, $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$, qui peut être agité et stabilisé sous cette forme avec de l'alcool isoamylique ou de l'éther (tube de droite). La présence de ce composé bleu est extrêmement précise (à la différence de vanadium, molybdène et titane).



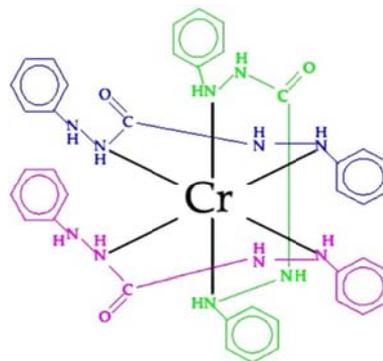
Les métaux lourds n'interfèrent pas parce qu'ils sont sous forme d'hydroxyde ou restent en solution sous forme d'hydroxo-complexe.



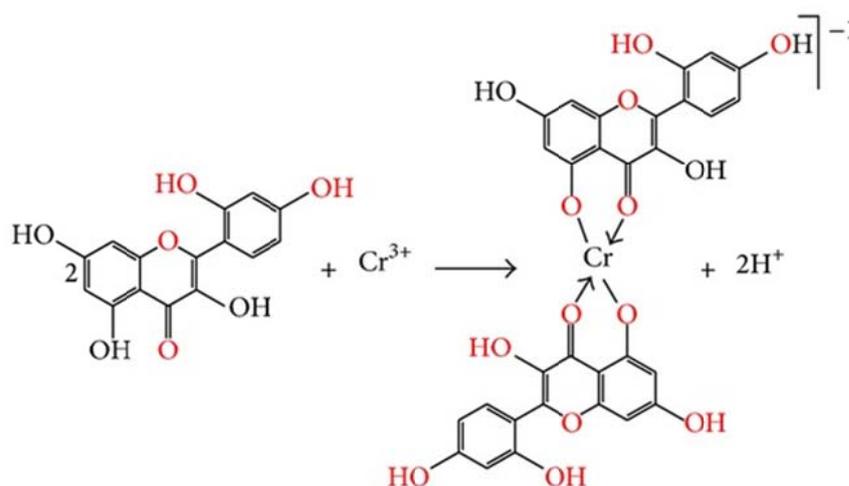
équilibre entre les formes cétonique et énolique

Ces deux composés se combinent ensuite pour former un complexe de chrome trivalent / diphenylcarbazone contenant le chromogène magenta (= 540 nm) $\text{Cr}(\text{diphenylcarbazone})_3$. Toutefois, le processus de réaction exact n'est pas totalement expliqué.⁸⁵

Le cation Cr^{3+} est décelé par la formation de l'alun $\text{CsCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Voir pages 171 et 236



f) Réaction avec le morin.⁸⁶



Réaction chimique proposée entre ion métallique $\text{Cr}(\text{III})$ et la molécule ligand morin.

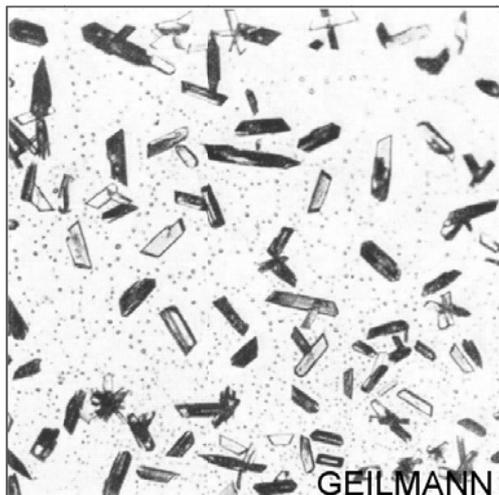
⁸⁵ <http://www.acornusers.org/education/HNC-Web/Theory.html>

⁸⁶ <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3928855/figure/sch3/>

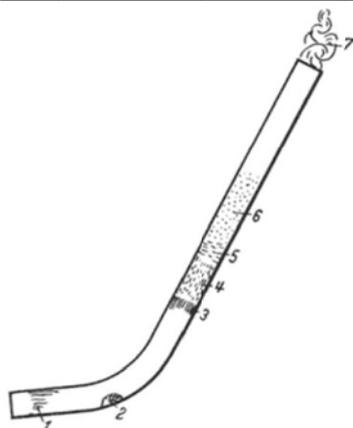
Les pages suivantes ne sont pas représentées

CARACTERISATION DU RHENIUM.

a) Comme heptoxyde de rhénium. Re_2O_7 .



Obtenu par chauffage soigneux dans un tube incandescent. L'efflorescence très facilement soluble dans l'eau est faite de cristaux ReO_8 prismatiques bien formés du système monoclinique entre des gouttelettes alignées de Re_2O_7 . X 85.

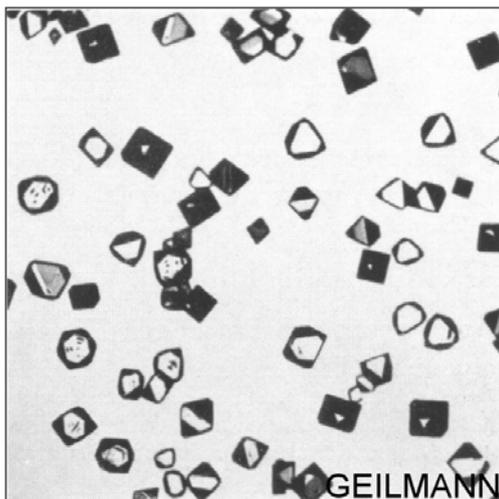
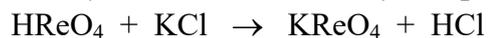
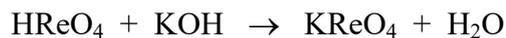


Tube de calcination

L'exécution se fait dans un tube de calcination (ci-contre) à rouge faible. Une fumée inodore de coloration vert pâle s'échappe à la partie supérieure du tube de calcination (7) chauffé à la flamme d'un bec Bunsen (1). Les parois internes se garnissent de différents composés colorés, dont le Re_2O_7 jaune (4) est particulièrement caractéristique. Il est très hygroscopique et sa forme dépend de la quantité de cette substance et du taux de sublimation. Les cristaux montrent une configuration rectiligne, parfois avec des plans de clivage et des formes de croissance qui appartiennent

probablement au système monoclinique.

Entre les cristaux Re_2O_7 des gouttelettes incolores de Re_2O_8 sont principalement présentes, qui sont souvent disposés en chaîne. La réaction peut être extraordinairement sensible par réduction du Re_2O_7 jaune en l'oxyde inférieur, bleu profond. La réduction sera alors facilement effectuée avec du SO_2 sec, produit par addition d'un peu de soufre solide dans le tube de calcination. De plus après avoir perdu les efflorescences en eau légèrement ammoniacale et une oxydation en HReO_4 avec H_2O_2 il est aussi possible de faire une micro identification chimique comme RbReO_4 .

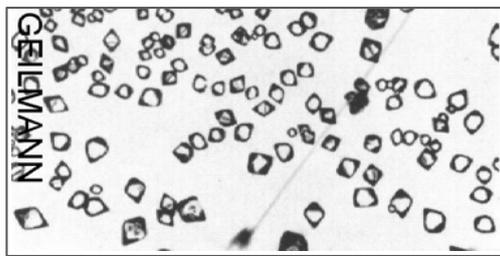
b) Perrhénate de potassium. KReO_4 .

Octaèdres incolores, bipyramides quadratiques similaires. X 80.

À chaud, dans la goutte d'échantillon perrhénate déposer un grain de KCl ou une gouttelette de KOH concentré. Germination par rayure souvent nécessaire.

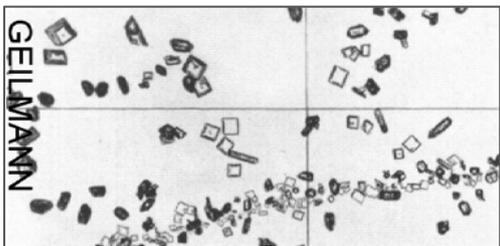
Interférence : aucune.

Sensibilité : 5 μg de Re.

c) Perrhénate de rubidium. RbReO_4 .

Comme KReO_4 , seulement avec une solution plus concentrée, donc des cristaux plus petits, bipyramides. X 85.

Sensibilité : 0,5 μg de Re.

Perrhénate de césium. CsReO_4 .

Comme KReO_4 , en plus de la bipyramide aussi cristaux orthorhombiques. X 85.

Sensibilité : 0,5 μg de Re.

d) Perrhénate d'acridine. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HReO}_4$.

Dans la goutte chaude faiblement chlorhydrique de perrhénate, apporter une goutte de réactif.

Réactif : solution aqueuse saturée de chlorhydrate d'acridine.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

CARACTERISATION DE L'ARSENIC.

Les **arsénites** sont des oxydes d'arsenic qui possède un degré d'oxydation III. Ils n'apparaissent que très rarement spontanément dans la nature. Les composés de l'arsenic^(V) sont dérivés du pentoxyde d'arsenic, As_2O_5 . Il s'agit de l'anhydride de l'acide arsénique, H_3AsO_4 , dont des sels tels que l'arséniate de sodium. L'arsenic^(V) existe donc dans les solutions majoritairement sous forme d'ion arséniate AsO_4^{3-} .

Mise en solution des minéraux d'arsenic.¹⁰⁷

On effectuera un essai préliminaire pour situer la teneur en élément du matériau.

- 1) cas des minéraux où la teneur en arsenic est supérieure ou égale à 0,2 % :
 - trier soigneusement l'échantillon sous la loupe binoculaire ;
 - pulvériser le matériau dans un petit mortier d'agate et peser 5 mg de la poudre et 5 mg de phosphate disodique (Na_2HPO_4) dans un bêcher de 5 ml ;
 - ajouter 2 ml d'acide nitrique et amener doucement à sec, en ajoutant 2 gouttes d'eau oxygénée avant la fin de l'attaque ;
 - laisser refroidir et dissoudre le résidu avec 1 ml d'acide nitrique N.
 - 2) cas des minéraux où la teneur en arsenic est inférieure à 0,2 % :
 - trier soigneusement et pulvériser le matériau ;
 - peser 100 mg de la poudre et 100 mg de phosphate disodique dans un bêcher de 10 ml ;
 - ajouter 4 ml d'acide nitrique et amener à sec, en ajoutant 0,2 ml d'eau oxygénée en fin d'attaque;
 - dissoudre le résidu avec 1 ml d'acide nitrique N.
- On prélèvera deux gouttes de la solution claire.
- 3) roches et sols :
 - peser 1 g de matériau finement pulvérisé et 1 g de phosphate disodique dans une capsule de platine;
 - ajouter 10 ml d'acide nitrique et amener à sec ;
 - laisser refroidir puis dissoudre le résidu avec 5 ml d'acide fluorhydrique 1/10 ;
 - gratter soigneusement le fond et les parois de la capsule à l'aide d'un agitateur en polyéthylène;

¹⁰⁷ Application de la Chromatographie sur papier à la détermination de certains éléments dans les minéraux et les roches - Henri AGRINIER, Thèse, 1964

- verser la solution dans un tube de polyéthylène et centrifuger puis recueillir la solution claire dans un petit flacon de polyéthylène.

On prélèvera deux gouttes de la solution claire.

Remarques :

- la présence de phosphate disodique a pour but de transformer le fer en phosphate ferrique insoluble dans nos conditions d'expérience. En effet, le fer, toujours présent en grosse quantité dans ce type de matériau, gêne considérablement l'extraction de l'arsenic ;

- dans le cas particulier des roches et des sols, une reprise du résidu d'attaque par l'acide fluorhydrique dilué permet une meilleure séparation de l'arsenic.

4) mise en solution de la reinérite, un arsénite de zinc, $Zn_3(As^{III}O_3)_2$:

- attaquer le matériau finement pulvérisé par quelques gouttes d'une solution de soude 1/10;

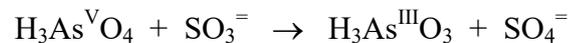
- faire dissoudre le minéral en chauffant doucement et sans aller à sec ;

- laisser refroidir, puis ajouter goutte à goutte de l'acide nitrique concentré jusqu'à l'obtention d'un pH acide.

La recherche de l'arsenic s'effectuera à partir de cette solution. En milieu de soude 1/10, l'arsenic (As^{3+}) se conserve sans dissociation. En milieu nitrique dilué, on observe une oxydation lente.

a) Test selon Marsh.

$As^{(V)}$ doit être réduit, avant l'alcalinisation, par l'ajout de sulfite de sodium, Na_2SO_3 , en $As^{(III)}$. Le test de MARSH en solution fortement acide n'est pas nécessaire, mais l'antimoine réagit aussi (formation par SbH_3).



Méthode en solution basique

Mélanger la solution d'essai fortement alcaline avec des granules d'aluminium dans la micro-chambre et recouvre d'un papier-filtre, qui est imbibé d'une solution de nitrate d'argent. L'arsine, hydrogène arsénié, qui en résulte provoque une coloration brune du papier humide avec le réactif. Dans ces conditions, l'antimoine ne réagit pas.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

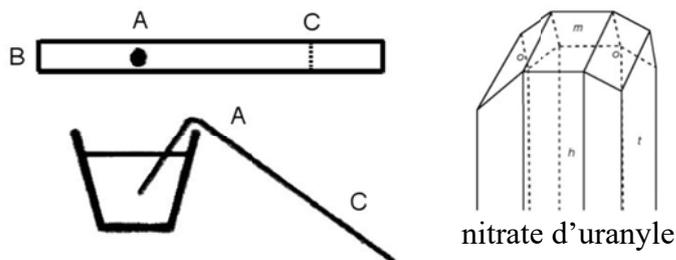
CARACTERISATION DE L'URANIUM.¹¹⁵

a) Réaction avec le ferrocyanure de potassium (solution à 10%), $K_4Fe(CN)_6$ ou hexacyanoferrate^{II} de potassium

Composé formé : ferrocyanure d'uranyle : $(UO_2)_2Fe(CN)_6$.

Limite de sensibilité : 0,01 % suivant les interférences avec d'autres éléments.

Le minéral doit être en solution nitrique (il faut au besoin éliminer les ions chlore par plusieurs évaporations avec l'acide nitrique).



Placer une, goutte de la solution nitrique au 1/7, sur une bande de papier filtre en A (bande de papier filtre de filtration courante de 1x10 cm). Laisser sécher. Tremper l'extrémité B dans un petit creuset rempli d'hexone¹¹⁶, en laissant pendre l'autre extrémité à l'extérieur du creuset. L'hexone se siphonne et entraîne sélectivement le nitrate d'uranyle, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Laisser sécher la bande de papier filtre et l'imbiber d'une solution à 10 % de ferrocyanure de potassium.



Il apparaît une frange brun rouge en C, à l'endroit atteint par l'hexone lors de son siphonage.

Les phosphates qui gênent l'extraction du nitrate d'uranyle par l'hexone, diminuent la sensibilité, qui, par contre, est plus grande en présence de fer.

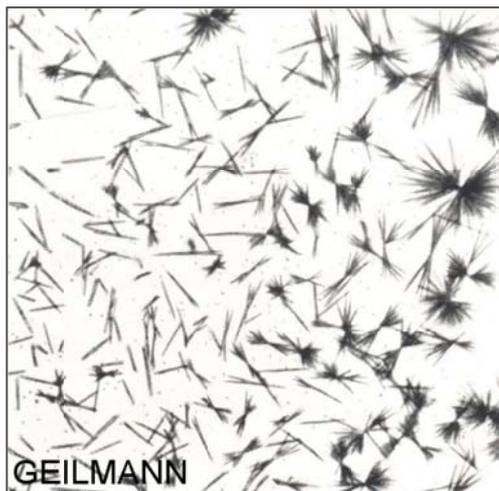
¹¹⁵ Applications de la microanalyse qualitative à la détermination des espèces secondaires d'uranium, H. Agrinier, Rapport C.E.A. n° 1065, février 1959.

¹¹⁶ Hexone = méthyl isobutyl cétone $CH_3-CO-CH_2-CH(CH_3)_2$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ aqueux forme avec UO_2^{2+} un précipité rouge-brun de $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (Des petites quantités de UO_2^{2+} donnent seulement une couleur brune.) Celui-ci peut être distingué de $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ en traitant avec HO^- , HCl ou $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ qui tous dissolvent le composé d'uranium, en formant une solution jaune.¹¹⁷

Autre méthode : dissoudre le résidu d'attaque dans deux gouttes d'acide nitrique 10 %, puis ajouter 1 grain de ferrocyanure de potassium dans la solution : il se développe, autour du grain de ferrocyanure, une coloration brun rouge, due à la formation de ferrocyanure d'uranyle.

b) Comme anthranilate d'uranyle, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COO}]_2\text{UO}_2$



Aiguilles fines, incolores et rosaces.
X 85.

Dans la goutte d'essai neutre (obtenue par évaporation à sec et reprise par une goutte d'eau), introduire quelques cristaux d'acide anthranilique ou acide α -aminobenzoïque. Chauffer pour dissoudre le réactif et commencer la cristallisation.

Interférence : Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} .

Sensibilité : 0,5-1 μg de UO_2 .

c) Thiocyanate d'uranyle-pyridine. Voir page 194

d) Comme uranyl-carbonate de thallium¹. $2\text{Tl}_2\text{CO}_3 \cdot \text{UO}_2\text{CO}_3$.

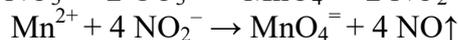
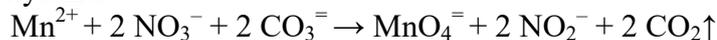
¹¹⁷ *Inorganic Reactions in Water* par Ronald Rich, page 86

Les pages suivantes ne sont pas représentées

CARACTERISATION DU MANGANESE

Manganèse est présent dans les états d'oxydation de + 1 à + 7 ; sont stables, les états d'oxydation + 2 et + 7. Par fusion oxydante on obtient un culot vert contenant du manganate alcalin (MnO_4^- , état d'oxydation + 6). Avec l'acidification par l'acide sulfurique, le permanganate alcalin rouge foncé (+ 7 état d'oxydation) est obtenu par l'oxydation à l'air.

Par fusion oxydante

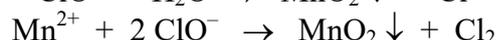
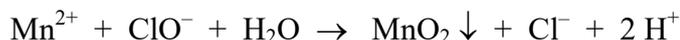


Culot de fusion vert qui à l'acidification donne du dioxyde de manganèse et du permanganate.

Essai préliminaire pour le manganèse (Voir page 50)

Tout d'abord, mélanger une goutte de solution d'essai faiblement acide sur la plaque à godets avec une goutte d'une solution de ferrocyanure $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (prussiate jaune). Si la coloration bleue se produit, le fer est présent. Dans ce cas, l'essai préalable du manganèse est effectué en présence de KF. En évitant un excès du KF.

Si nécessaire déposer la solution de l'échantillon avec KF sur un papier-filtre et sécher (sèche cheveux). Ensuite, y ajouter une solution d'hypochlorite alcalin. Une coloration brune de MnO_2 indique le manganèse. Cette réaction peut être effectuée également sur la plaque à godets, mais elle est beaucoup plus sensible sur le papier, parce que les fibres de papier agissent comme catalyseur.

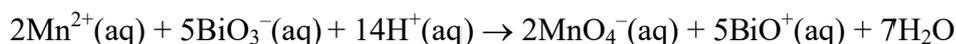


a) Action du persulfate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Composé formé : $\text{H}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$, acide permanganique $[\text{HMnO}_4.\text{HMnO}_4]$

Limite de sensibilité : 0,002 % de manganèse.

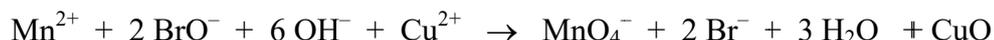
Le bismuthate de sodium solide oxyde Mn^{2+} en MnO_4^- pourpre sans chauffage. Avec chauffage, le produit est MnO_2 ou H_2MnO_3 , un précipité brun.



Interférences : aucun changement de couleur n'a lieu avec Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Zn. Aucune interférences n'est trouvée, sauf que la présence de Se semble affaiblir l'intensité de la réaction et la rend lente au démarrage.

c) Test avec l'hypobromite de sodium, NaBrO

Quelques gouttes de la solution ou la matière solide et originale dans un tube à essai, puis ajouter 1 ml de la solution de sulfate de cuivre et 2 ml de solution d'hypobromite alcalin fraîchement préparé (dissoudre un peu brome élémentaire en solution concentrée d'hydroxyde de sodium). Un précipité noir de CuO se forme qui agit comme catalyseur. Puis chauffer juste à l'ébullition. Une mousse rouge foncée visualise le manganèse (permanganate). Test très délicate et tout à fait spécifique du manganèse.



Un chauffage prolongé doit être évité, car alors le permanganate disparaît (formation de MnO_2 et de bromate).



La centrifugeuse immédiate du mélange réactionnel encore chaud est très recommandée. Même des traces infimes de manganèse sont alors détectables (liquide surnageant rose).

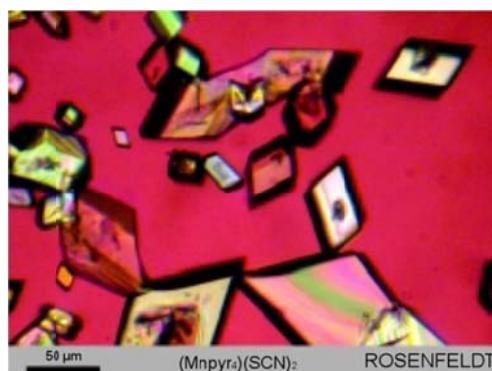
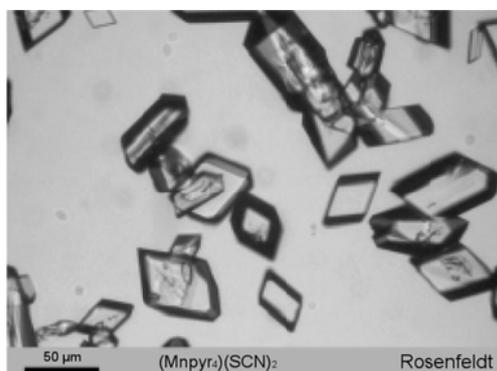
La filtration n'est pas recommandée car le papier réduit le permanganate en solution alcaline. Le permanganate abondant est présent, le filtrat est de couleur bleu-vert (réduction du permanganate MnO_4^- en manganate MnO_4^{2-} en solution alcaline).



d) Comme thiocyanate de manganèse-pyridine

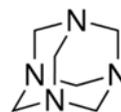
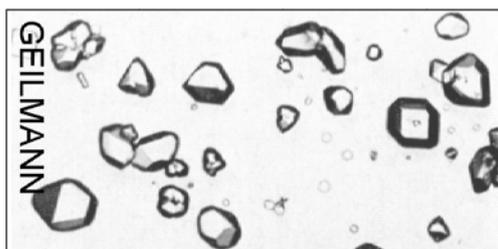
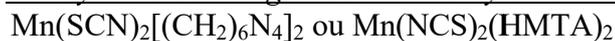
La pyridine et le thiocyanate d'ammonium, lorsque sont ajoutés à des solutions neutres de certains sels, précipitent les métaux sous forme de complexe thiocyanate-pyridine; ils sont de la composition $\text{M}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ pour le cadmium, le cuivre et le zinc et $\text{M}(\text{CNS})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ pour le cobalt, le manganèse et le nickel.

Dissoudre un peu de pyridine dans l'eau, amener une goutte de cette solution sur la lame et quelques cristaux thiocyanate de potassium. Recouvrir d'une lamelle couvre-objet et faire migrer la solution d'essai légèrement acide sous la lamelle. Au début, il se forme une précipitation à grain très fin, puis se forme de très beaux cristaux, cependant, la réaction n'est pas spécifique : Co, Ni, Cu, Zn et Cd répondent aussi (voir pages 191 et suivantes). Le fer doit être masqué par KF.



Thiocyanate de manganèse-pyridine

en lumière polarisée

e) Thiocyanate de manganèse hexaméthyltétramine.

Bipyramides bien formées avec des formes de croissance. X 70.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

CARACTERISATION DU SILICIUM

a) Par formation de SiO₂.

Mélanger l'échantillon avec un peu de CaF₂ solide et étendre en frottant très finement dans un creuset de plomb ou de platine, mettre quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et sur une plaque chauffante amener à environ 100 degrés. Couvrir le creuset d'un carton noir qui est humidifié en son centre, ou par le biais d'un couvercle percé, on y amène un goutte d'eau en suspension. Le SiF₄ qui se dégage réagit avec la goutte d'eau pour donner du SiO₂, qui forme un précipité ou la goutte se ternit et blanchit. Très spécifique. Un excès de CaF₂ est à éviter, car en se dégageant le fluorure d'hydrogène dissout immédiatement la silice déposée.

b) Par formation des sels de sodium des fluoroacides.

Pour les des sels de rubidium des fluoroacides, voir page 320.

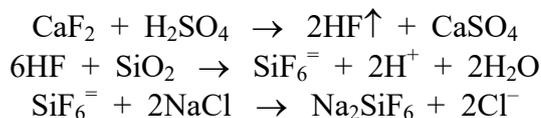
D'une manière générale, les silicates solubles se reconnaissent facilement : après attaque nitrique, ils laissent un squelette de silice gélatineuse.

Le mode opératoire est le suivant :

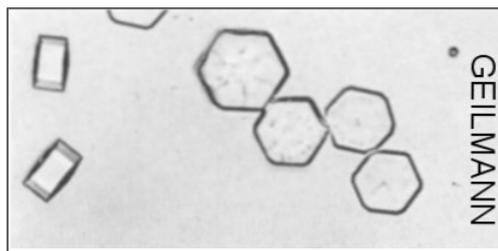
Attaquer le minéral par l'acide nitrique 1/1. Évaporer à sec. Reprendre par l'acide nitrique 1/7, en frottant le fond du verre de montre avec un fil de platine, il se décolle des pellicules transparentes d'aspect gélatineux.

La détermination précise de la silice et des ions analogues dans des corps insolubles, se fait ainsi :

mélanger le minéral en poudre fine (5 mm³ environ) avec deux fois son volume de fluorure de calcium. Ajouter cinq gouttes d'acide sulfurique concentré. Une lame de plexiglas sur laquelle est déposée une goutte d'acide chlorhydrique au 1/5, est retournée sur la capsule. Chauffer doucement en évitant les projections. Les fluoroacides qui se forment sont recueillis dans la goutte d'acide chlorhydrique 1/5.

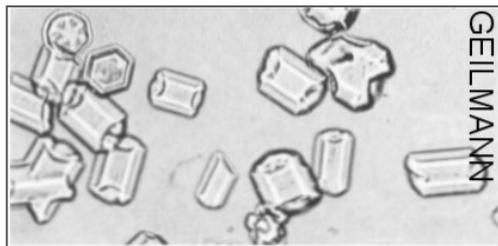


Lorsque l'attaque est terminée, retirer la lame de plexiglass et ajouter à la goutte d'acide chlorhydrique 1/5, un fragment de chlorure de sodium. Après quelques minutes, il apparaît des cristaux d'hexafluorosilicate ou d'hexafluorogermanate de sodium (Na_2SiF_6 ou Na_2GeF_6).



Hexafluorosilicate de sodium.
 $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$

Ces cristaux sont généralement en forme de plaques hexagonales. Ils ont une teinte rosée. (X 160)



ou plus rarement de prismes hexagonaux. (X 160).



En solution concentrée, formes de croissance toujours en forme d'étoile, de rosettes (X 80).

Ces cristaux, sont difficiles à examiner, leur indice étant voisin de celui de l'eau.

Dans la goutte chaude de H_2SiF_6 introduire un grain de NaCl .

Interférence : Difficile à prévoir.

Sensibilité : 0,5 μg de F.

Le bore doit être absent, car il donne dans les mêmes conditions, Na_2BF_8 de formes identiques à celles de Na_2SiF_6 si l'on excepte la coloration légèrement rose de ce dernier.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

CARACTERISATION DES ALCALINS.

Les tests suivants sont seulement évidents et sans interférence, lorsque la solution de l'échantillon est exempte de métaux lourds et d'éléments du deuxième groupe :

Tout d'abord, mélanger la solution à tester avec de l'acide sulfurique dilué pour précipiter les éléments Ca, Sr, Ba et Pb, puis alcaliser avec NH₃, avec divers métaux lourds précipités sous forme d'hydroxydes, aussi Al. Centrifuger, déplacer le surnageant plus clair avec NaOH et chauffer pour dégager NH₃. Ceci précipite Mg comme hydroxyde. Centrifuger à nouveau. Le surnageant alcalin et clair contient uniquement les éléments du premier groupe, et éventuellement TI⁺.

CARACTERISATION DU SODIUM.

Les sels de sodium sont très solubles ; même ceux utilisés pour les tests de précipitation pour l'identification du sodium sont toujours modérément solubles. Il est donc recommandé de d'abord évaporer à sec sur la lame la solution de l'échantillon, puis d'ajouter le réactif de précipitation sur le résidu de séchage et ensuite de laisser évaporer lentement.

Étant donné que les métaux lourds interfèrent dans toutes les tests du sodium, ceux-ci doivent au préalable être séparés (Voir 3.1.1). Bien sûr, nous devons alcaliniser avec KOH et non avec NaOH.

Le test le plus sensible pour le sodium est la spectroscopique. Malheureusement, elle est si sensible, que même des produits chimiques « sans sodium » montrent encore la ligne jaune du sodium, peut-être à cause de la poussière contenant du sodium existant toujours dans l'air. Pour être sûr, que le sodium existe en quantités importantes, il faut s'appuyer sur les tests microchimiques.

a) Réaction avec une solution d'acétate d'uranyle-magnésium,
MgUO₂(CH₃COO)₄

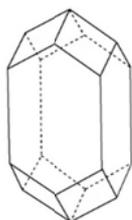
À partir de solutions concentrées, formation d'un précipité cristallin, jaune d'acétate de sodium, magnésium et uranyle NaMg(UO₂)₃(CH₃COO)₉.9H₂O :



Réactifs : dissoudre 5 g de MgO dans le mélange de 18 g d'acide acétique glacé et 25 ml d'H₂O, compléter à 50 ml et mélanger avec une solution de 4,3 g d'acétate d'uranyle (CH₃CO₂)₂UO₂.2H₂O et 3 g d'acide acétique glacé dans 50 ml d'eau. Filtrer après 12 heures.

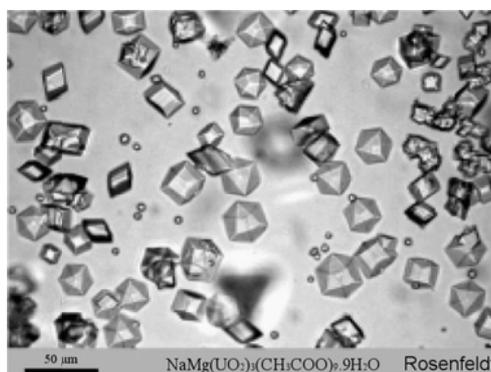
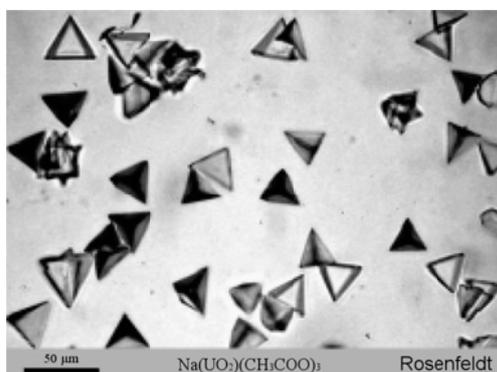
Autre préparation. Chauffer au bain-marie 3,2 g d'acétate d'uranyle, 10 g d'acétate de magnésium (CH₃CO₂)₂Mg.4H₂O dissous dans 2 ml d'acide acétique glacé et environ 30 ml d'eau. Après dissolution complète, refroidir à température ambiante, ajouter 50 ml d'éthanol et compléter à 100 ml avec de l'eau. Laisser la solution reposer pendant 24 heures et filtrer.

Note. L'acétate d'uranyle et de magnésium doit être fraîchement préparé.



Les cristaux ont la forme de prismes rectangulaires dont le sommet est un octaèdre à base rhombe. Les faces sont très peu réfléchissantes

Dissoudre l'acétate d'uranyle et le sulfate de magnésium sur la lame de verre dans l'acide acétique dilué. Mélanger avec la solution d'échantillon concentrée, gratter fermement la lame avec une aiguille de verre, laissez s'évaporer lentement. Il se forme des cristaux tétraédriques presque incolores, très caractéristiques de (Na(UO₂)(CH₃COO)₃) et des cristaux similaires octaédriques (NaMg(UO₂)₃(CH₃COO)₉.9H₂O.) La formation des cristaux se déroule très lentement (retard de cristallisation de quelques minutes)! Le magnésium augmente la sensibilité.

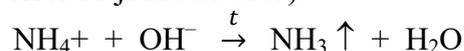


Les pages suivantes ne sont pas représentées

CARACTERISATION DE L'AMMONIUM.

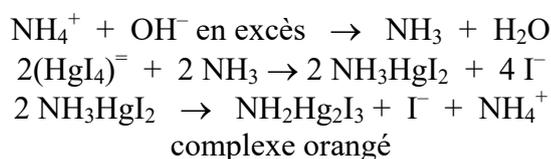
a) Réaction avec une base forte, dégagement d'ammoniac.

Placer la solution de test dans la micro-chambre avec peu de solution concentrée d'hydroxyde de sodium, puis couvrir d'une lame porte-objet sur laquelle est fixé un bout de papier pH humecté d'eau. Le dégagement des vapeurs de NH₃ provoque un changement de couleur significatif (avec du papier indicateur universel du jaune au bleu).



b) Réaction avec le réactif de Nessler

Les ions ammonium avec le réactif de Nessler forment un précipité amorphe rouge-brun ou jaune-brun (à faible concentration en ions ammonium) de mercuri^{II}-amide :



Procédure : Déposer une goutte de la solution d'essai sur la lame de verre et une goutte de réactif de Nessler, K₂[HgI₄] + KOH.

Lors de la réaction de Nessler, la formation du complexe orangé n'est pas instantanée et il est d'abord en solution colloïdale puis floccule.

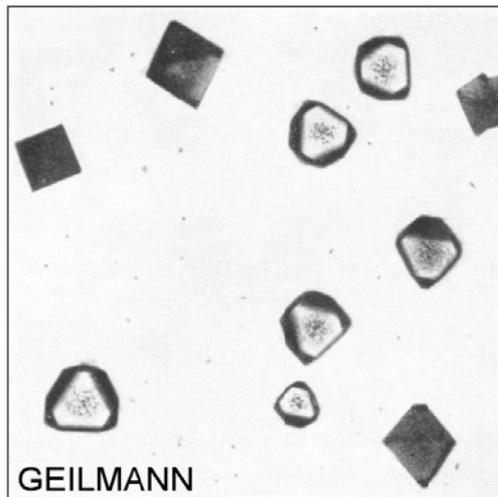
Interférences : tous les cations qui réagissent avec les bases (par ex. Cr³⁺, Fe³⁺, Co²⁺). Sn²⁺, Sb³⁺ et Hg²⁺ détruisent le réactif.

c) Réaction avec l'acide chloroplatinique.

Opérer sur la solution servant à la recherche des alcalins ou directement sur le minéral s'il est soluble. Placer deux gouttes de la solution à essayer dans l'appareil servant à la recherche des halogènes (page 352). Ajouter deux gouttes de soude au tiers. Reboucher et chauffer doucement. Porter l'extrémité de l'appareil dans une goutte d'acide chlorhydrique à 5 %.

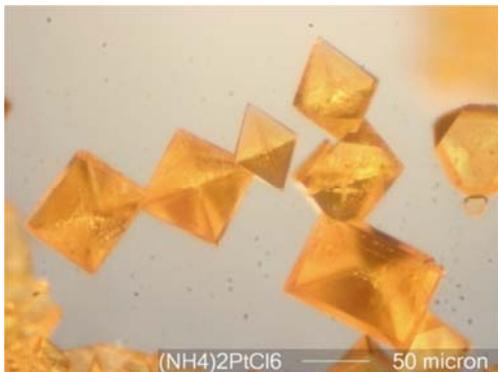
Le gaz ammoniac qui se dégage est fixé par l'acide. Ajouter dans la goutte d'acide chlorhydrique, une parcelle d'acide chloroplatinique H₂PtCl₆. En

présence d'ammoniaque, il se forme des octaèdres de chloroplatinate d'ammonium, jaunes, $[(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6]$. Lorsque la concentration en ion I)II



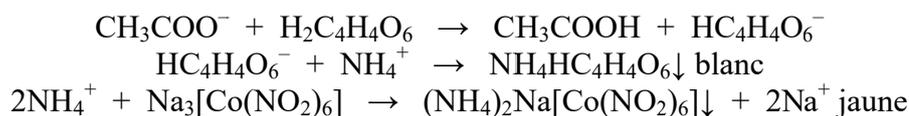
Hexachloroplatinate d'ammonium.
 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$

Octaèdre jaune ;
en solution concentrée, formes de
croissance en étoile, isotropes,
souvent avec des inclusions. X 165



Cristaux formés dans une goutte
d'acide chloroplatinique en
suspension sur un matériau d'essai
contenant l'ion ammonium ou une
réaction qui libérerait de l'hydroxyde
d'ammonium. Dans ce cas, la réaction
est l'uréase avec de l'urée. Il s'agit
d'un bon test pour détecter la présence
d'urine.

d) Action de l'hexanitrocobaltate^(III) de sodium. Voir page 206



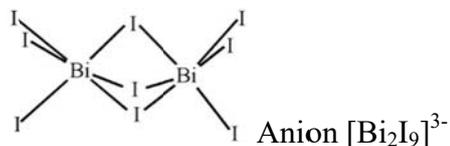
Procédure: déposer 2 gouttes distinctes de la solution d'essai sur la lame de verre et ajouter 1 goutte de solution d'acide tartrique, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, et 1 goutte de solution d'acétate de sodium, CH_3COONa , à l'une des gouttes et 1 goutte de $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ à l'autre.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

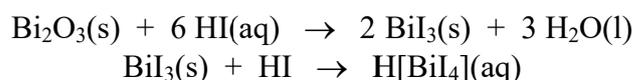
CARACTERISATION DU CESIUM.

a) Réaction avec $[BiI_4]^-$

Composé formé : $3CsI \cdot 2BiI_3$ ou $Cs_3[Bi_2I_9]$ ou $Cs_3[BiI_4]_2I$
nonaiododibismuthate^{III} de césium, orthorhombique¹⁵⁶.



Réactif : Dissoudre 0,3 g Bi_2O_3 dans 1 ml HI (acide iodhydrique) de densité 1,6 et diluer avec 2 ml d'eau.

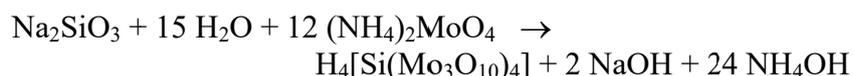


Réactif : Dans 20 ml d' H_2O , mettre en suspension 1,5 g de sous-nitrate de Bi, [ou nitrate basique, $(BiO)NO_3$] et chauffer jusqu'à ébullition. Puis ajouter 7 g KI et goutte à goutte HCl à 10 %, jusqu'à ce que tout soit dissous, et filtrer après refroidissement complet.

On suppose que la solution d'essai ne contient pas de métaux lourds, d'amines organiques, d'alcaloïdes ou d'ion ammonium.

Placez une goutte de la solution à tester sur une lame, puis déposer un volume égal de réactif proche de celle-ci. Au moyen d'un fil de verre, faire une chaîne de connexion. La séparation de plaques hexagonales ou en étoiles à six branches, qui peuvent être, en fonction de l'épaisseur, jaunes, oranges, rouges ou presque noires, prouve la présence du césium. S'il arrive que les cristaux ne se séparent pas immédiatement après l'ajout du réactif, laisser reposer l'essai jusqu'à ce que l'évaporation complète ait eu lieu. Puis recherchez les étoiles ou les plaques hexagonales qui sont sombres entre nicols croisés et restent sombres pendant la rotation complète de la platine du microscope. Le réactif lui-même donne des cristaux jaunes à rouge foncé qui sont fortement biréfringents et distincts en aiguilles, baguettes, plaques prismatiques, losanges, dendrites, ou en motifs ornementaux.

¹⁵⁶ http://scholarcommons.sc.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1058&context=chem_facpub



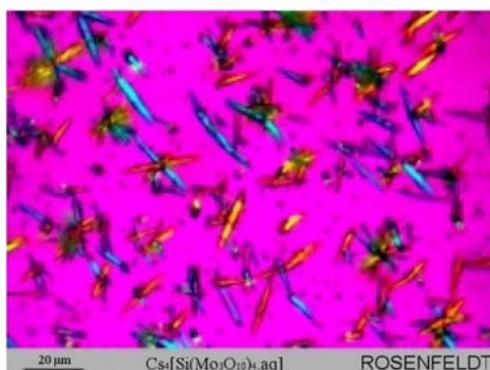
Mélanger une goutte de ce qui précède sur la lame avec une solution acide ou neutre de l'échantillon contenant du rubidium ou du césium, ce qui entraîne immédiatement un trouble blanc macroscopique, qui se transforme progressivement en jaune. Le précipité est constitué de très cristaux extrêmement petits, cubiques. En faible concentration, ils deviennent progressivement des aiguilles jaunes. Il est recommandé de vérifier l'efficacité de la solution de réactif grâce à un échantillon témoin de CsCl ou RbCl.

Le potassium n'interfère pas, le thallium-I interfère seulement à des concentrations élevées.

Le test est particulièrement important lorsque l'échantillon est positif pour le potassium afin d'exclure le rubidium ou le césium.



Silicomolybdate de césium



en lumière polarisée

Plus d'informations sur rubidium ou césium

1. Formation rapide des cristaux d'alun dans une solution acide de sulfate d'aluminium (Voir page 170).
2. Formation rapide de nitrite triple strontium et cuivre (Voir page 203).
3. Formation rapide de chloriodobismuthate ou d'iodobismuthate (Voir page 127).
4. On pourrait employer le *chlorure platinique* au 1/300 qui précipite de très petits octaèdres jaunes Cs_2PtCl_6 ; le *chlorure stannique* donne un chlorostannate $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CsCl}$, cristallisé en octaèdres réguliers incolores.

CARACTERISATION DU CALCIUM

- a) Comme sulfate de calcium. Voir pages 164, 458
- b) Comme oxalate de calcium. Voir page 216
- c) Comme arséniate d'ammonium-calcium. Voir page 275
- d) Comme sulfure de calcium (hépar). Voir page 459
- e) Comme carbonate de calcium. Voir page 476

CARACTERISATION DU BARYUM

- a) Comme nitrate de baryum. Voir page 39
- b) Comme chromate de baryum. Voir page 143
- c) Comme molybdate de baryum. Voir page 161
- d) Comme sulfate de baryum. Voir page 166
- e) Comme nitrite triple de Cs_2BaCu . Voir page 203
- f) Comme oxalate de baryum. Voir page 477
- g) Comme tungstate de baryum. Voir page 250
- h) Comme fluorosilicate de baryum. Voir page 445
- i) Comme bromate de baryum. Voir page 455
- j) Comme iodate de baryum. Voir page 209

CARACTERISATION DU STRONTIUM

- a) Comme chromate de strontium. Voir page 149
- b) Comme sulfate de strontium. Voir page 165
- c) Comme nitrite triple de K_2SrCu . Voir page 203
- d) Comme iodate de strontium. Voir page 208
- e) Comme oxalate de strontium. Voir page 480

CARACTERISATION DU PLOMB

a) Comme chlorure de plomb, PbCl_2

Voir page 41 et 370

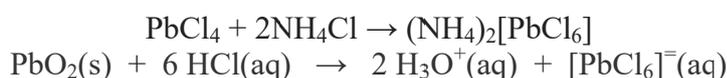
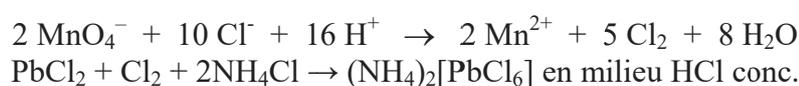
b) Comme iodure de plomb, PbI_2

Voir page 110

c) Comme chromate de plomb, PbCrO_4

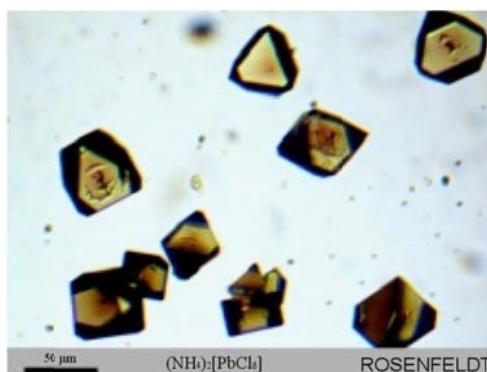
Voir page 148

d) Comme hexachloroplombate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$



À une solution d'acide chlorhydrique concentré avec beaucoup NH_4Cl , ajouter un cristal de permanganate de potassium et immédiatement recouvrir d'une lamelle couvre-objet (si nécessaire ajouter de l'acide chlorhydrique concentré).

Le chlore élémentaire, résultant de l'oxydation des chlorures par le permanganate, oxyde le plomb en PbCl_4 jaune qui réagit avec les ions ammonium pour donner $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ jaune cristallin. Pas très sensible, mais caractéristique. Le bismuth forme temporairement des cristaux noirs, mélangés au manganoxihydrate $[\text{MnO}(\text{OH})_2]$, qui disparaissent.



Hexachloroplombate-IV d'ammonium

Les pages suivantes ne sont pas représentées

CARACTERISATION DE L'ARGENT.

a) Comme chlorure d'argent diammine (Voir pages 51, 448)

Solution de l'échantillon sur la lame avec un peu de HCl, un précipité blanc se forme. Dans une large mesure, retirer le liquide surnageant, puis dissoudre complètement dans une goutte d'ammoniaque et la laisser s'évaporer. Cristaux octaédriques typiques.

b) Comme chromate d'argent. Voir page 140

Diffuser la solution neutre ou nitrique de l'échantillon contre une solution de dichromate de potassium (méthode B). Cristaux rouges caractéristiques.

De nombreux éléments (Sr, Ba, Pb, Hg, Tl) forment des chromates insolubles en milieu neutre, mais dont les cristaux sont de couleur jaune. Seulement de Tl^+ peut créer une confusion. Dans ce cas, l'échantillon avec HNO_3 est évaporé jusqu'à formation de fumée (formation de Tl^{3+}).



Chromate d'argent



en lumière polarisée

c) Comme l'acétate d'argent. CH_3COOAg

Diffuse la solution neutre de l'échantillon dans un tampon d'acétate d'ammonium (méthode A). Magnifiques cristaux biréfringents. Pas très sensible.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

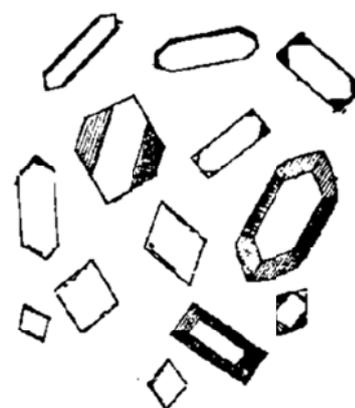
CARACTERISATION DU BORE

a) Test de flamme

Le minéral en poudre fine, est fondu au fil de platine avec du bisulfate de potassium. Introduire du fluorure de calcium en poudre dans la perle et chauffer fortement. Le fluorure de bore formé colore en vert intense la flamme du bec Bunsen.

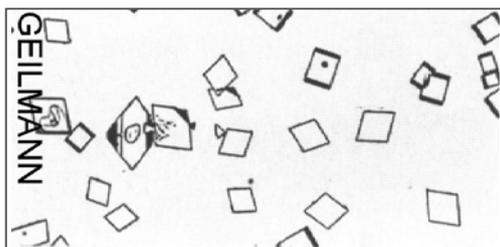
b) Précipitation à l'état de tétrafluoroborate de potassium, KBF_4

On dissout la substance à examiner dans l'acide fluorhydrique ou dans l'acide chlorhydrique additionné de fluorure d'ammonium, et l'on précipite par le chlorure de potassium. Les solutions quelque peu étendues ne sont précipitées que pendant l'évaporation. En ce cas, les cristaux de fluoborate potassique, blancs sont mieux accentués et prismatiques, tandis que ce sont des rhombes très peu réfringents, si la précipitation s'accomplit dans un espace de temps relativement court. Les cristaux appartiennent au système orthorhombique¹⁷¹; par suite de la troncature des angles, on peut voir naître encore des formes hexagonales ou octogonales. Si l'on redissout dans l'eau chaude les individus trop pâles et trop confus, on obtient après refroidissement des cristaux mieux terminés. Au lieu du chlorure de potassium, on peut encore employer ceux de rubidium ou de césium; ce dernier réactif augmente légèrement la sensibilité de la réaction. Si l'on était encombré par la présence d'une quantité notable de silicium, il conviendrait d'en éliminer la plus grande partie soit en concentrant par l'évaporation, soit en précipitant par le chlorure de baryum.



Fluoborate de potassium
(130 diam.)

¹⁷¹ Contribution à l'étude cristallographiques des fluoborates, L.Déverin, Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat 56, 221, p.545. <http://www.e-periodica.ch/cntmng?pid=bsv-002:1925-1929:56::831>
Selon *The crystal structure of KBF_4* par George Brunton, Acta Cryst. (1969). B25, 2161
 $a_0=8.6588$, $b_0=5.4800$, $c_0=7.0299$ Å, orthorhombique.
<http://journals.iucr.org/b/issues/1969/10/00/a06942/a06942.pdf>



Tétrafluoroborate de potassium.
KBF₄.

Losange avec un angle aigu de 77°, cristaux hexagonaux et prismatiques avec dôme ou pyramide. Faible biréfringence et réfraction de la lumière similaire à la solution. X 90.



Tétrafluoroborate de rubidium.
RbBF₄.

Isomorphe de KBF₄, principalement des cristaux prismatiques. X 90. Borate avec HF aqueux chaud et introduire un granule de KCl ou de RbCl.

Interférence : Tous les éléments qui forment des composés complexes du fluor.

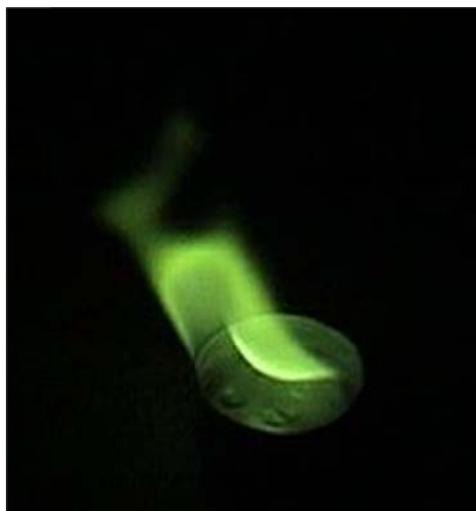
Sensibilité : 0,5-1 µg de B.

N.B. : Les métaux alcalins forment, ainsi que l'ion ammonium, forment des tétrafluoroborates qui cristallisent sous forme d'hydrates solubles dans l'eau, hormis le potassium, le rubidium et le césium.

c) *Détection sous forme d'ester méthylique.* Voir page 481.



Placer la substance originale dans une petite capsule en porcelaine, ajouter ensuite 5 ml de méthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.



CARACTERISATION DES ELEMENTS DU GROUPE PLATINE

Parmi les minéraux contenant du platine ou des métaux du même groupe, les plus fréquents sont : platine (Pt) — platiniridium (Pt,Ir) — iridosmine — (Ir,Os) — siserskite (Os,Ir).

Les autres minéraux : coopérite (PtS) — braggite (Pt,Pd,Ni)S — sperrylite (PtAs₂) — niggliite (PtTe₃) — aurosmiridium (Ir,Os,Au) — laurite (RuOsS₂) étant très rares.

Des techniques spéciales d'analyse microchimique ont été mises au point pour la caractérisation de ces métaux (Short; « Microscopic déterminations of the Ores Minerals », 2^e édition, 1940, p. 243-250). Nous nous contenterons ici de caractériser rapidement, les plus importants de ces éléments :

Les minéraux contenant ces métaux peuvent être classés en trois groupes :

A. Soluble dans l'acide nitrique concentré :

palladium Pd.

B. Solubles dans l'eau régale :

platine Pt - platiniridium Ir,Pt - sperrylite PtAs₂.

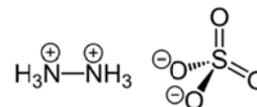
C. Insolubles dans l'eau régale :

aurosmiridium Ir,Os,Au - iridosmine ou osmiridium ou siserskite Os,Ir - coopérite PtS - braggite (Pt,Pd,Ni)S - laurite RuS₂.

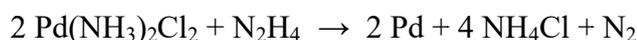
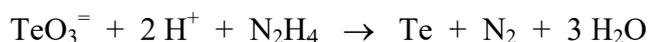
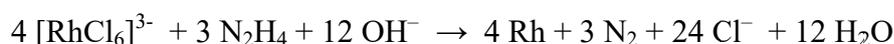
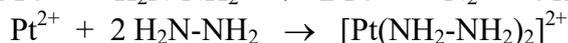
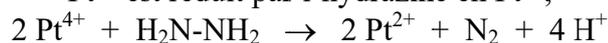
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | | | | | | |

En réalité, il est exceptionnel de trouver ces minéraux à l'état pur et les alliages naturels ont des propriétés beaucoup moins nettes. Presque tous ces minéraux donnent la réaction du platine. C'est ce qui a lieu, en particulier, lorsqu'on analyse un fond de batée platinifère.

Aussi bien les éléments légers que les éléments lourds du groupe platine ne se rencontrent qu'à l'état natif. Dissoudre l'échantillon dans l'eau régale, évaporer plusieurs fois à sec avec HCl et précipiter ensuite avec du sulfate ou chlorure d'hydrazinium dans HCl 1M, ainsi que l'or (le platine ne précipite qu'en présence des éléments or ou platine). Le tellure et le sélénium élémentaire peuvent être séparés avec l'acide sulfurique concentré. Puis à nouveau dissoudre dans l'eau régale et évaporer plusieurs fois avec HCl concentré à fumées blanches. Le palladium est présent alors comme Pd^(II), le platine comme Pt^(IV). L'argent précipite dans ces conditions sous forme de chlorure insoluble (soluble dans l'acide chlorhydrique concentré !).



Pt⁴⁺ est réduit par l'hydrazine en Pt²⁺,



1) Platine

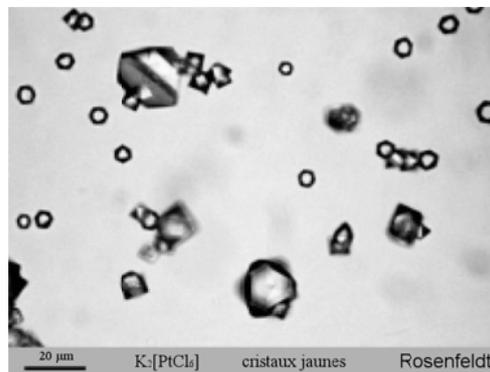
Le platine natif, après attaque à l'acide nitrique, prend un aspect caractéristique devenant très brillant, avec une coloration argentée.

Le platine se dissout facilement dans l'eau régale; par évaporation de la solution, il se forme un résidu brunâtre.

a) Comme Hexachloroplatinate de potassium

Le platine doit être à l'état Pt^(IV) (désagrégation à l'eau régale).

Ajouter à ce résidu, une goutte d'acide chlorhydrique à 5/100. Laisser dissoudre. Filtrer et ajouter au filtrat, un fragment de sulfate de potassium. Il se sépare des octaèdres, jaunes, brillants, isotropes, de chloroplatinate de potassium (K₂PtCl₆). Voir p. 354.



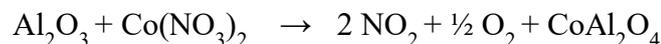
K₂[PtCl₄] se forme en prismes carrés rouge violet alors que K₂[PtCl₆] se forme en octaèdres jaune clair.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

CARACTERISATION DU L'ALUMINIUM

a) Comme alun de césium. Voir page 170.

b) Comme bleu de Thénard

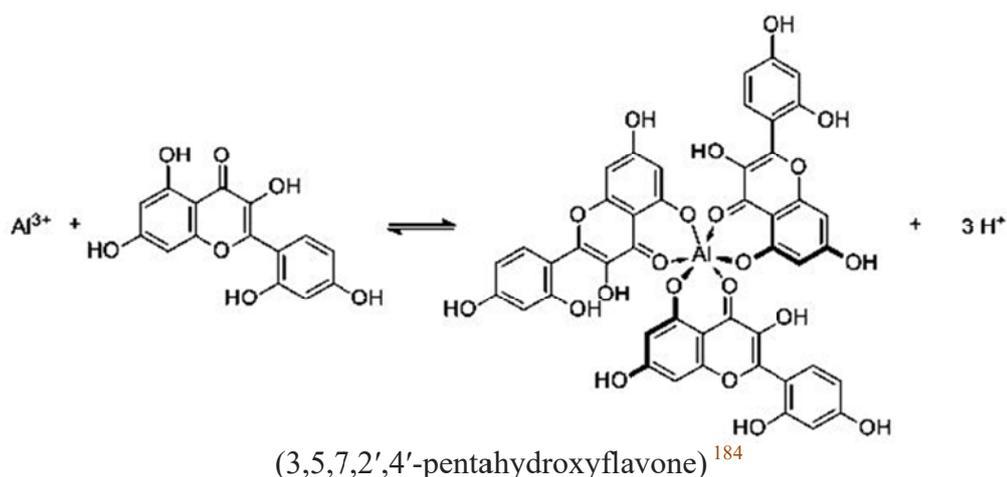


C'est un spinelle d'aluminium-cobalt ou aluminate de cobalt. Il est connu sous les noms de bleu de cobalt, bleu Dumont, bleu de Leithner, bleu azur, ...

Sur une baguette de magnésie ajouter un peu de substance à analyser ou quelques gouttes d'une solution diluée de l'échantillon. La fusion dans la flamme du bec Bunsen donne un résidu bleu, si le cobalt est présent.

c) Test avec le Morin

L'aluminium forme un composé fluorescent verdâtre avec le Morin en solution acétique. Mélanger la solution de l'échantillon avec quelques gouttes de la solution de Morin et d'acide acétique. Une fluorescence verdâtre aux UVA montre l'aluminium.



La réaction avec le Morin en milieu acétique est probablement le test le plus facile que l'on peut faire. Il se forme un complexe chélaté jaune-vert qui

¹⁸⁴ <http://chemistry.stackexchange.com/questions/31431/differentiation-between-zn2-al3-mg2-in-solution>.

a une forte fluorescence sous la lumière UV. La couleur et l'activité des UV doivent être persistantes lors de l'ajout de l'acide acétique glacial (libre d'eau), mais disparaissent lors de l'ajout d'acide chlorhydrique concentré.



Réactif : Solution saturée de Morin dans le méthanol.

La réaction permet également l'identification de l'aluminium en présence de béryllium, parce que le béryllium répond positivement seulement en milieu alcalin, l'aluminium uniquement en milieu acétique. Voir page 425

Les ions Al^{3+} forment avec le Morin un composé jaune-vert qui produit une fluorescence forte sous lumière UV. Le test de l'aluminium est relativement sûr, si la fluorescence est stable dans l'acide acétique glacial et disparaît avec l'acide chlorhydrique 1/1. Les ions aluminium forment en solution acétique avec le Morin, vu la déprotonation du groupe $-\text{OH}$, un chélate complexe ; l'ajout de l'acide chlorhydrique 1/1 augmente la force de l'acide, le ligand est protoné, entraînant la destruction du complexe aluminium fluorescent dans le sens d'une réaction inverse.

Les ions sodium ont également montré une fluorescence avec le Morin, par conséquent KOH doit toujours être utilisé, jamais NaOH. L'aluminium avec les alcalis forts est dissous comme tétrahydroxoaluminate, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Un blanc avec le KOH est utilisé essentiellement pour confirmer le test.

Ga^{3+} , In^{3+} et d'autres ions métalliques donnent, avec le Morin, un peu comme Al^{3+} , des couleurs fluorescentes, leur formation et la résistance sont dépendantes au pH fort.

d) Test avec l'alizarine-S¹⁸⁵

Déposer une goutte de la solution à tester dans quatre cavités d'une plaque à godets, puis ajouter 1, 2, 4 et 8 gouttes de solution de réactif, puis alcalisée avec NH_3 . $\text{Al}(\text{OH})_3$ précipite, et en présence d'alizarine-S forme une laque couleur brique qui est peu soluble dans l'acide acétique dilué, mais soluble dans HCl dilué. Ce type de colorants donne des complexes accompagnés de phénomène d'adsorption. Ce test ne détecte pas l'aluminium directement, il détecte l'hydroxyde d'aluminium.

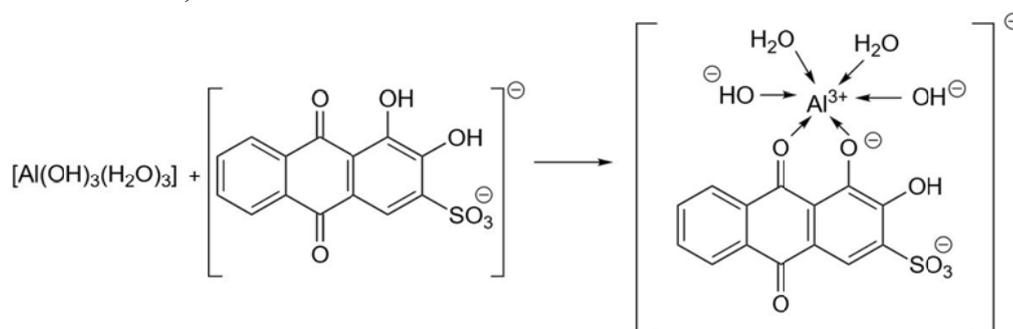
Cette procédure assurera qu'il y ait assez d'alizarine-S disponible. L'excès d'alizarine-S colore le précipité en rouge (effet d'indicateur). Le liquide surnageant doit être incolore.

L'alizarine-S à pH élevé change de couleur en passant du jaune au rouge violet.

Réactif: 0,1 g d'alizarine-S dans 100 ml d'eau (0,1 %).

Interférences : Fe, Cr, Ti. En analyse qualitative systématique, le zirconium donne la même coloration que l'aluminium par analyse à la touche avec l'alizarine-S et doit être éliminé du groupe par l'ammoniaque.

La couleur rouge-violet de la solution d'alizarine lors de l'acidification devient jaune (essai à blanc). Le précipité rouge est souvent visible seulement après un certain temps. Les ions aluminium sont, comme dans le complexe chélaté Morin, liés à l'alizarine-S:



¹⁸⁵ http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/16/ac/elemente/vlu/13.vlu/Page/vsc/de/ch/16/ac/elemente/borgruppe/aluminium/aluminium_03.vscml.html

Les pages suivantes ne sont pas représentées

CARACTERISATION DU GROUPE SCANDIUM (Sc, Y, La et lanthanides) (Th)

Les tests énumérés ici sont analytiquement très semblables les uns aux autres, aussi le thorium toujours tétravalent réagit de la même façon.

L'*acide oxalique* précipite des oxalates bien cristallisés. L'acide oxalique en excès dissout les oxalates du groupe scandium, mais pas l'oxalate de thorium.

Les *sulfates alcalins* forment en solution acide sulfurique de bonne cristallisation de sulfates double (pas le thorium).

Les *carbonates alcalins* forment des carbonates doubles cristallins.

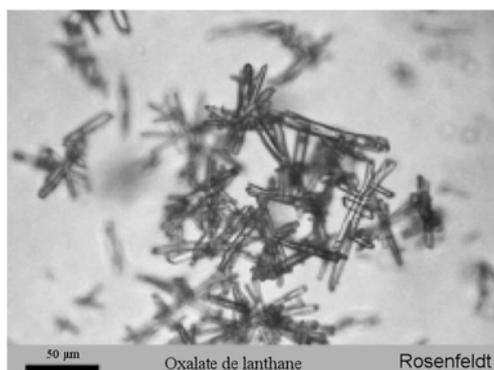
Les précipités très fins d'*iodates*, sont solubles dans les acides forts (l'iodate thorium ne se dissout pas dans les acides forts !).

1. Lanthane^(III)

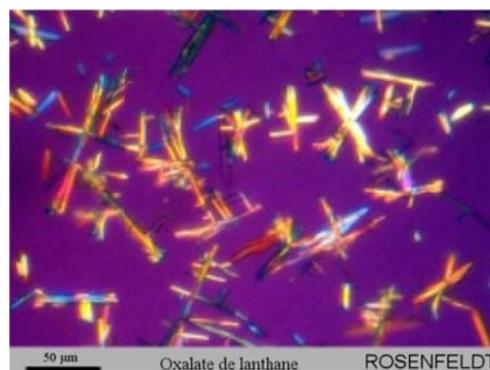
L'échantillon est dissout dans l'acide nitrique.

a) Précipitation de l'oxalate de lanthane. $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

L'acide oxalique forme avec de nombreux éléments en milieu neutre des oxalates peu solubles. Les oxalates du groupe du scandium et l'oxalate de thorium sont analytiquement importants. Ne conviennent pas comme test pour le groupe.

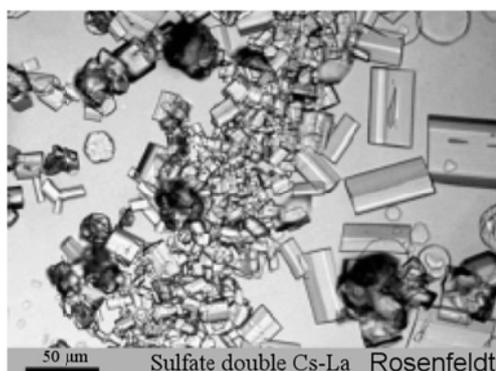


Oxalate de lanthane

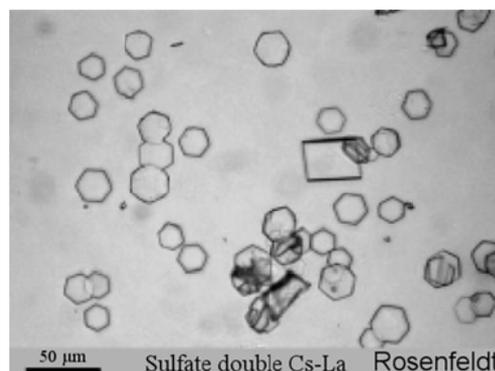


en lumière polarisée

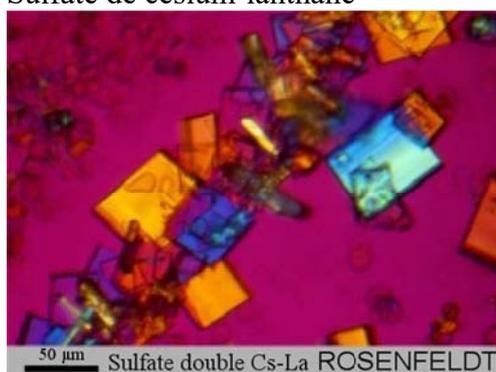
En milieu neutre, l'acide oxalique forme un précipité en grain très fin, qui passe rapidement en cristaux bien formés et est soluble dans un excès d'acide oxalique.



Sulfate de césium-lanthane



Sulfate de césium-lanthane



en lumière polarisée



sur fond noir

d) Précipitation du carbonate double de Na-La, $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, orthorhombique

Dissoudre une pointe de spatule de bicarbonate de sodium dans un tube à essai avec 2 ml d'eau et ajouter la solution de l'échantillon. Il forme un précipité laiteux, cryptocristallin, visqueux qui est grossier et s'installe après avoir fait chauffer jusqu'à ébullition. Il se compose de très petits grains cristallins. Avec le bicarbonate de potassium, la conversion en sel double est considérablement plus lente.

Remarque : Des carbonates doubles de lanthanide (Ln) et d'ions alcalins ou ammonium (A), notés $\text{ALn}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ont été précipités à partir de solutions aqueuses concentrées de A_2CO_3 à température ambiante et pression atmosphérique. Douze composés hydratés ont été obtenus : $\text{Li}(\text{Nd ou Eu})(\text{CO}_3)_2$, $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2$, $\text{KNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}(\text{La ou Nd})(\text{CO}_3)_2$, $\text{NH}_4(\text{Nd, Eu ou Dy})(\text{CO}_3)_2$, $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3$ à partir de solutions concentrées de A_2CO_3 et $\text{Na}(\text{Nd, Eu ou Dy})(\text{CO}_3)_2$ à partir de solutions

Les pages suivantes ne sont pas représentées

RECHERCHE DES ANIONS

21. CARACTERISATION DES HALOGENES.

Si vous soupçonnez la présence de thiocyanate ou de cyanure, vérifier d'abord leur présence sur la substance d'essai parce que les anions halogénures correspondants peuvent les imiter !

De plus grandes quantités de fluorure interfèrent aussi. On reconnaît les fluorures solubles au fait que ceux-ci décolorent une solution rouge de thiocyanate de fer (le complexe fluoré masque le fer).

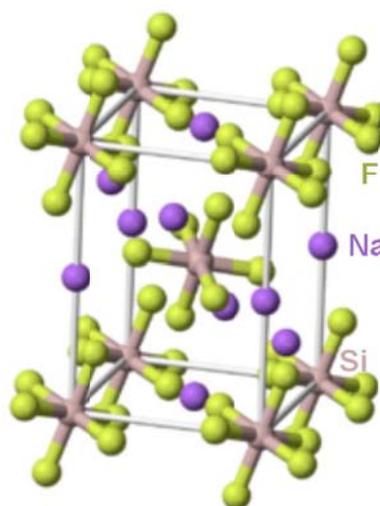
1) Fluorure

a) Le test par « Essai de fluage »

Dans un petit tube à essai inutilisable (!), sur la substance originale mettre de l'acide sulfurique concentré, et en le maintenant oblique, porté à ébullition. En l'absence de fluorures de nombreux petits bulles de vapeur montent rapidement vers le haut. En présence de fluorures, les bulles de gaz « s'accrochent » à la paroi interne du tube à essai et grossissent de plus en plus et à une certaine taille se décroche de la paroi interne. La différence est très sensible ! Le tube utilisé ne peut pas servir pour ce test une deuxième fois ! Mieux, vous le jetez !

b) Précipitation à l'état de fluorosilicate de sodium

Il s'agit d'un autre test qui implique la technique de la goutte suspendue pour capter le produit de la réaction dans une goutte d'eau. L'échantillon, une part, est mélangé avec du sable de silice pulvérisé, deux parts, et une goutte d'acide sulfurique concentré est ajoutée. Un gaz de tétrafluorure de silicium, SiF_4 , se dégage si un fluorure est présent. Chauffer doucement en évitant les projections. Ce gaz est recueilli dans la goutte d'eau en suspension où le tétrafluorure de silicium se décompose en acide silicique, H_2SiO_3 , et acide fluosilicique, H_2SiF_6 . L'acide silicique est insoluble et forme un précipité, tandis que l'acide fluosilicique reste en



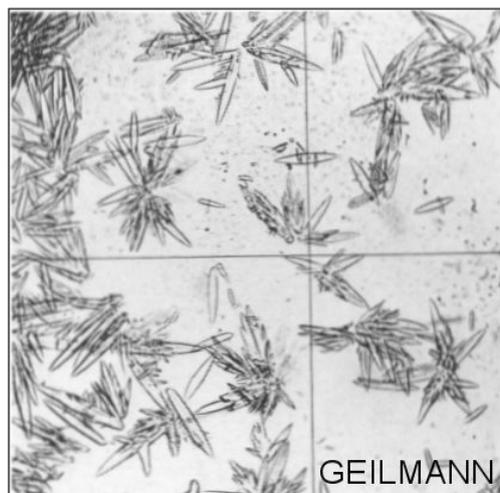
solution. Lorsque la réaction est terminée (plus d'effervescence), retirer la lamelle de plexiglass, la placer sous l'objectif de la binoculaire et ajouter un petit cristal de chlorure de sodium qui le convertit en son sel de sodium insoluble. Comparer le test de l'acide fluosilicique pour le sodium.

Si l'acide fluosilicique n'est pas trop dilué, on voit d'abord se former des rosettes élégantes à six feuilles (Figure page 317), mesurant jusqu'à 100 microns; plus tard apparaissent des tablettes hexagonales, et des prismes avec des pyramides, ayant une longueur de 25 microns, caractéristiques du fluorosilicate de sodium. Ils sont un peu troubles et colorés en rose tendre (peut-être est-ce une couleur de contraste). Ces cristaux dont l'indice de réfraction est très proche de celui de l'eau, sont assez difficilement visibles. Il est utile d'observer la lamelle en modifiant souvent l'éclairage.

Le fluorosilicate potassique est beaucoup moins soluble, mais beaucoup plus difficile à reconnaître à cause de sa transparence extraordinaire. Il cristallise en cubes incolores, très peu réfringents, dont la grosseur n'atteint que le quart de celle qui est propre aux cristaux hexagonaux du sel de sodium.

Dans la plupart des cas, on sera obligé de distiller la matière avec de la silice et de l'acide sulfurique, afin de se débarrasser des sulfates encombrants et d'empêcher la formation d'autres fluorures. Les silicates fluorés qui ne seraient pas attaqués directement par l'acide sulfurique exigent un traitement préparatoire par voie de fusion avec le carbonate de sodium suivi d'une évaporation avec l'acide acétique. Dans le cas où l'on peut éviter la distillation, la limite de la réaction correspond à 0,04 µg de fluor.

c) Précipitation à l'état de fluorosilicate de baryum



Hexafluorosilicate de baryum.



Baguettes avec faces terminales en pointe ou dômes, faible biréfringence et extinction droite. Généralement en forme de feuilles, touffes et rosaces.
X 75.

Dans la goutte légèrement acide, ajouter BaCl₂ chaud.

Interférence : Sulfate et autres substances précipitables par Ba.

Sensibilité : 0,2 µg de F.

Les pages suivantes ne sont pas représentées

23. Recherche des nitrites

a) Avec l'acide sulfanylique et l' α - ou β -naphthol (Griess-Ilosvay).

Réactif de Luges (Voir page 468)

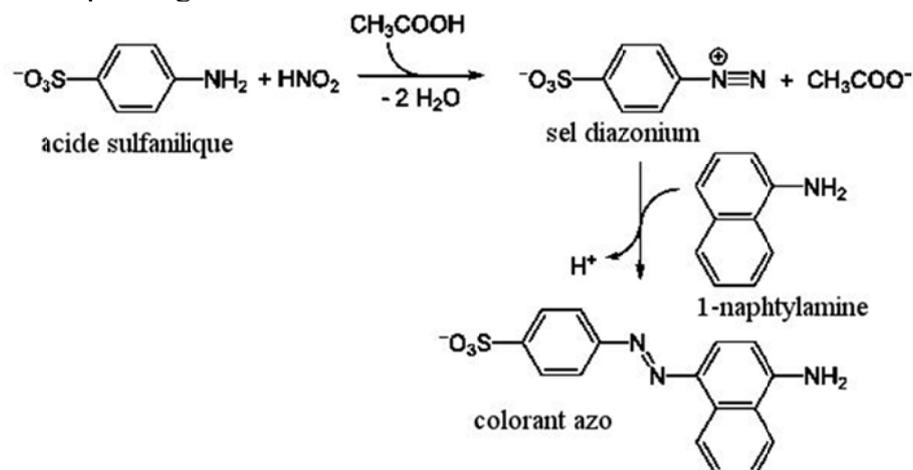
(a) Acide sulfanylique: 0,5 g d'acide sulfanylique dissous dans 30 ml d'acide acétique glacial et 75 ml d'eau. Filtrer et le filtrat limpide est utilisé.

(b) α -naphtylamine: 0,1 g de - α -naphtylamine est chauffé avec 70 ml d'eau. Refroidir, 30 ml d'acide acétique sont ajoutés, filtrer et le filtrat clair est utilisé.

La solution vire au brun foncé progressivement, mais reste longtemps utilisable.

Déposer une goutte de la solution de l'échantillon sur la plaque avec une goutte de chacune des solutions (a) et (b). La couleur rouge foncé indique spécifiquement le nitrite.

L'acide sulfanylique avec le nitrite de sodium, en milieu acide, forme un sel de diazonium, qui entre en réaction avec le naphthol en formant une liaison azo -N=N- qui conjugue les deux systèmes cycliques. Cette réaction forme un colorant azoïque rouge brillant:



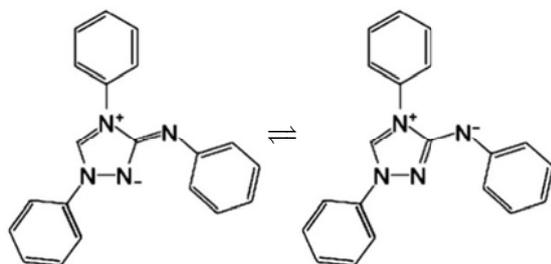
b) Réaction avec l'antipyrine.

En milieu acide sulfurique concentré, les nitrites avec l'antipyrine forment la nitrosoantipyrine de couleur rouge :

Les pages suivantes ne sont pas représentées

24. Recherche des nitrates

a) Réaction avec le Nitron.



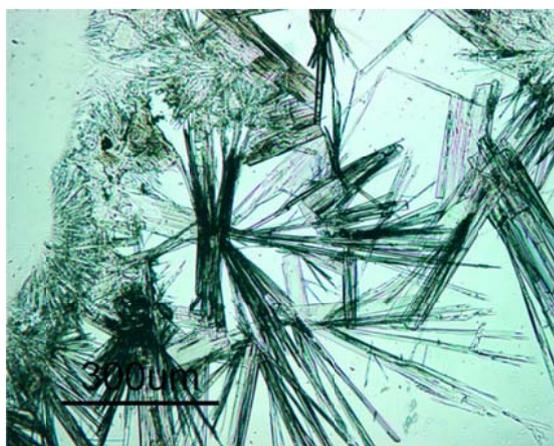
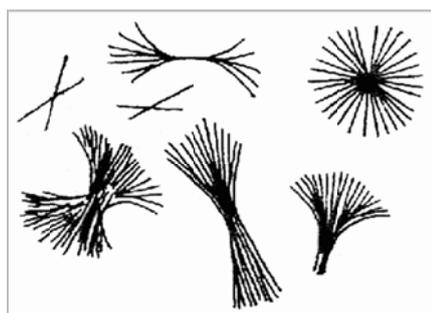
Formule (tautomérie)

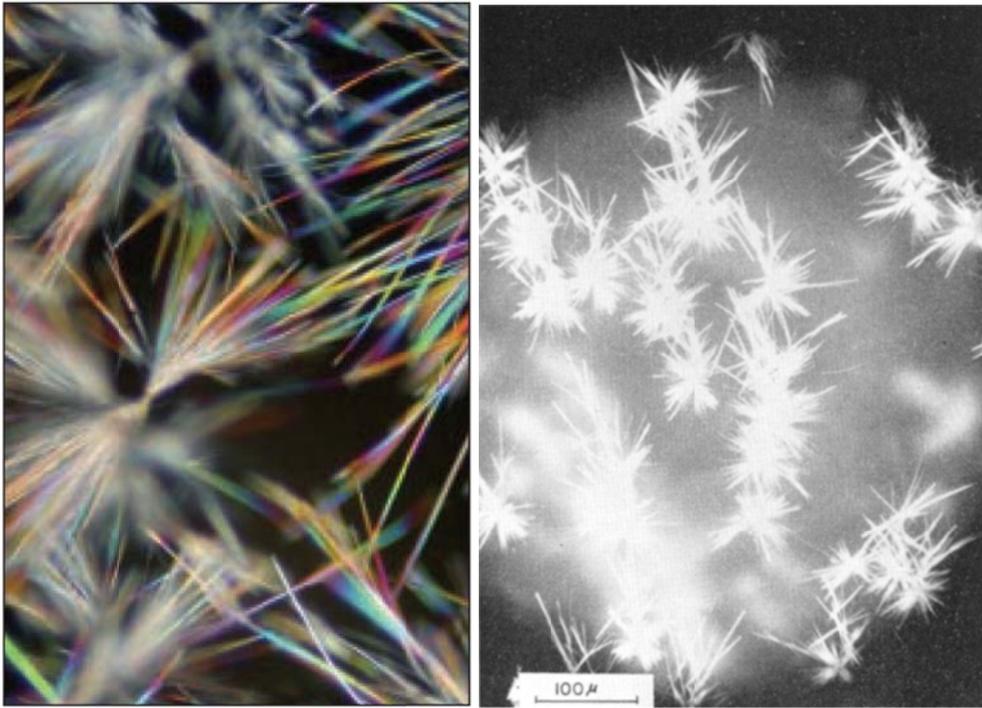


Réactif: Nitron. Dissoudre 10 g de nitron (hydroxyde de 1,4-diphényl-3-(phénylamino)-1,2,4-triazolium) dans 5 ml d'acide acétique glacial et 95 ml d'eau. La solution peut être filtrée avec une légère aspiration à travers un creuset alundum (creuset filtrant en alumine fondue) et conservée dans un flacon foncé

Opérer sur une solution neutre et très diluée du minéral (à l'exception de la gerhardtite, les nitrates naturels sont solubles dans l'eau). Si le minéral est insoluble, effectuer une attaque avec l'acétique dilué.

Ajouter une goutte de solution du réactif à une goutte de la solution à essayer. Chauffer très légèrement. Il se forme immédiatement un précipité en pelotes cristallines, formées d'aiguilles très allongées.





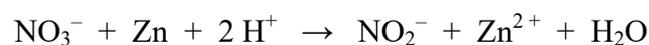
Cristaux blancs de nitrate de nitron : à gauche, en polariseurs croisés (X 65) et à droite sur Millipore.

Si l'échantillon contient des nitrates, un précipité de nitrate de nitron, blanc, lourd se forme instantanément. Il est marron en lumière transmise. Avec un microscope binoculaire, de fines aiguilles formant des touffes massives et imparfaitement rayonnantes peuvent être observées. Le nitrate de nitron est presque insoluble, et même de petites concentrations de nitrates peuvent être détectées en raison de la forme typique des cristaux

Si le minéral contient les anions Γ^- ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, il est nécessaire de chauffer très légèrement afin d'éliminer leur action.

b) Réactif de Lunges (Voir nitrite page 464)

Déposer une goutte de la solution de l'échantillon sur la plaque avec une goutte de chacune des solutions A et B. Puis saupoudrer un peu de poudre zinc sans mélanger. Un halo rouge autour des granules de zinc indique la présence spécifique de nitrate (le zinc réduit le nitrate en nitrite).



Les pages suivantes ne sont pas représentées

PRINCIPAUX OUVRAGES DE REFERENCE

- *A manuel of microchemical analysis*
H. Behrens, 1894, Macmillan and Co.
- *Microscopic determination of the ore minerals*
M. N. Short, 1940, U.S. Department of the interior, Geological Survey, Bulletin 914
- *Reagents for qualitative inorganic analysis*
C. J. Van Nieuwenburg, J. Gillis, 1948, Elsevier Publishing Company
- *Microanalyse qualitative appliquée à la détermination des espèces minérales*, C. Guillemin, 1953, Paris Imprimerie Nationale
- *Identification and Qualitative Chemical Analysis of Minerals*, Orsino C. SMith, 1953, D.Van Nostrand Company, Inc.
- *Microscopy for chemists*,
Harold F. Schaeffer, 1953, Dover Publications
- *Bilder zur qualitativen mikroanalyse anorganischer stoffe*
von Wilhem Geilmann, 1954, Verlag Chemie.Gmbh
- *Traité de micro-analyse minérale, qualitative et quantitative*
Clément Duval, 4 volumes, 1954, Presss Scientifiques Internationales
- *Identification of materials via physical properties chemical tests and microscopy*, A. A. Benedetti-Pichler, 1964, Springer-Verlag
- *Bilderatlas zur qualitativen anorganischen Mikroanalyse*,
Hans Keune, 1967, (Leipzig)
- *Vogel's textbook of macroand semimicro qualitative inorganic anlysis*,
G. Svehla, 1979, Longman Group Limited.
- *Handbook of chemical microscopy, Volume II Chemical methods and inorganic qualitative analysis*, Emil Monnin Chamot and Clyde Walter Mason, 1989, John Wiley & Sons Inc. Republ. 2nd ed., McCrone Inst., Chicago.
- *Atlas der mikrochemischen nachweise der elemnete*, 3 tomes,
G. Rosenfeldt, 2011.

CREDIT PHOTOS

Les noms des auteurs sont indiqués sur les différentes photos

Maxwell Naylor SHORT

Claude GUILLEMIN

von Wilhem GEILMANN

G. ROSENFELDT

Clément DUVAL

Après avoir identifier les différents éléments constituant le minéral testé,
consulter les tables :

« CHEMICAL AND DETERMINATIVE TABLES OF MINERALOGY,
WITHOUT THE SILICATES AND WITH SILICATES »,

de Roland M. Pierrot, Fabien F. Cesbron,
Orléans, Editions du BRGM, 1989 et 1990.

TABLE DES MATIERES

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Avant-propos | |
| Introduction | 1 |
| Réactifs nécessaires pour les tests microchimiques | 4 |
| Préparation des réactifs | 5 |
| Précautions d'usage des acides et bases concentrés | 10 |
| Prélèvement de la prise d'essai | 18 |
| Désagrégation des minéraux au fil de platine | 19 |
| Décomposition par fusion en sel fondu | 20 |
| Fondants Communs | 22 |
| Propriétés des acides utilisés lors de la décomposition de matériaux géologiques | 23 |
| Décomposition des minéraux communs résistants | 24 |
| Mise en solution | 27 |
| Attaque de la prise d'essai et techniques opératoires | 28 |
| a) attaque acide | |
| b) observation du résidu | 30 |
| c) transfert | |
| d) concentration par évaporation | 31 |
| e) ajout du réactif | |
| f) observation du précipité | 34 |
| g) filtration du précipité | |
| h) décantation d'un précipité | 35 |
| i) sublimation | 36 |
| j) fumigation des échantillons dans la « micro-chambre» | 37 |
| Marche à suivre pour l'analyse d'un minéral de composition inconnue | 38 |
| I. - Le minéral est soluble dans les acides | |
| Résidu d'évaporation | 39 |
| 1) Après une attaque nitrique | |
| 2) Après une attaque chlorhydrique | 40 |
| II. - Le minéral est insoluble | 44 |
| Notions d'interférence | 45 |
| Interférences par complexation | 47 |
| Interférence par la formation de sel double | |

| | |
|------------------------------------------------------------|-----|
| | 488 |
| Quelques commentaires sur l'analyse microchimique | 48 |
| Essais préliminaires | 49 |
| pour le fer | |
| pour le manganèse en l'absence de fer | 50 |
| pour le manganèse en présence de fer | |
| pour l'argent | 51 |
| pour l'or, platine, palladium, sélénium et tellure (et Hg) | 52 |
| pour des éléments du groupe H ₂ S | |
| Mise en œuvre de la précipitation microchimique | 53 |

REACTIFS SPECIFIQUES

| | |
|----------------------------------------------------------|-----|
| 1 – Essai avec le réactif de Montéqui | 55 |
| A. - Un précipité cristallin | |
| Zinc (56), Cadmium (64), Cuivre (67), Cobalt (71), | |
| Nickel (74), Thallium, Plomb (76), Manganèse, Or (77) | |
| B. – Un précipité amorphe | |
| Argent (79), Or, Sélénium (81) | |
| C. – Une coloration | |
| Fer (81) | |
| 2 – Essai avec le chlorure de césium | 84 |
| A. - Précipitation immédiate | |
| Antimoine (85), Arsenic, Bismuth (88), Cadmium (90), | |
| Étain (91), Or (93), Plomb, Tellure (95), Indium, | |
| Thallium (97), Groupe platine (98) | |
| B. – Ne se forme pas en solution diluée | |
| Mercure (98), Manganèse, Sélénium, Titane (99) | |
| C. - Précipitation tardive | |
| Cuivre (99), Cobalt (101), Fer (102), Nickel, Zinc (103) | |
| 3 – Essai avec l'iodure de potassium | 104 |
| A. - Un précipité cristallin | |
| Arsenic (105), Cuivre (106), Mercure (107), | |
| Plomb (110), Étain, Platine (113) | |
| B. – Un précipité amorphe | |
| Argent, Or, Sélénium (114), Tellure (115), | |
| Thallium, Palladium (116) | |
| C. – Une coloration | |
| Antimoine, Bismuth, Fer (117) | |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4 – Essai avec le avec le chlorure de césium solide et l'iodure de potassium solide | 118 |
| A. Éléments réagissant rapidement | |
| Antimoine (119), Arsenic (125), Bismuth (126), Étain, Mercure, Or, Plomb, Sélénium (129), Tellure, Thallium, Zinc (130) | |
| B. Éléments ne donnant un précipité qu'après évaporation | |
| Cadmium, Cobalt, Cuivre, Fer, Nickel (131) | |
| 5 – Essai avec le chlorure de rubidium solide | 132 |
| Arsenic, Bismuth (132), Cadmium, Étain (133), Antimoine, Or (136), Argent, Zirconium (138) | |
| 6 – Essai avec le bichromate d'ammonium | 139 |
| Argent (139), Arsenic, Baryum (143), Bismuth, Cadmium (144), Mercure (145), Plomb (147), Strontium (148),Thallium (149) | |
| 7 – Essai avec la diméthylglyoxime | 151 |
| a) Recherche du nickel | |
| b) Recherche du palladium | 153 |
| c) Recherche du bismuth | |
| 8 – Essai avec le nitrate thalleux | 154 |
| A. - Un précipité cristallin | |
| Chlore ou brome, Iodate (154), Molybdène, Tungstène (155), Chrome, Or (156) | |
| B. – Un précipité amorphe | |
| Platine, Iode, Vanadium (157) | |
| 9 – Essai avec le molybdate d'ammonium | 158 |
| Aluminium, Gallium, Thallium (159), HMTA, Catéchol-aniline (160), Baryum, Nickel (161) | |
| 10 – Essai avec l'acide sulfurique | 163 |
| Calcium (163), Strontium (165), Baryum (166) Plomb (167) | |
| 11 – Essai avec le sulfate de césium | 169 |
| 1° Formation des aluns | |
| Aluminium (170), Fer, Chrome (171), Gallium (172) Indium, Thallium, Lanthane (173), Bismuth, Autres composés (174) | |
| 2° Autres formes | |
| Calcium, Plomb, baryum, strontium (175) | |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 12 – Essai avec l'acide perchlorique | 176 |
| a) Ammonium, Potassium, Rubidium, Césium, Thallium | |
| b) Comme perchlorate de lithium | 177 |
| 13 – Essai avec la thiourée | 178 |
| Plomb (178), Cadmium (179), Or (180), Platine (182), Osmium, Palladium (183), Ruthénium, Argent (184), Cuivre (185), Mercure, Sélénium (186), Bismuth (187), Chrome, Fer, Antimoine (188), Iridium (189) | |
| 14 – Essai avec le thiocyanate de potassium en présence de pyridine | 191 |
| Cobalt (191), Zinc (192), Cuivre, Manganèse, Nickel (193), Titane, Uranyle, Zirconium (194), Cadmium (195), Fer (196) | |
| 15 – Essai avec le thiocyanate de potassium en présence de quinoléine | 197 |
| Vanadium (197), Cadmium, Mercure, Zirconium, Titane (198), Fer, Cobalt (199), Nickel, Zinc, Uranium, Molybdène (200) | |
| 16 – Essai avec comme nitrite triple | 201 |
| K ₂ PbCu (202), K ₂ SrCu, Cs ₂ BaCu, Cs ₂ CdCu (203) K ₂ PbNi (204), Argent, Action de l'hexanitrocobaltate de sodium (206) | |
| 17 – Essai avec l'iodate de potassium | 208 |
| Strontium (208), Baryum, Thorium (209) | |
| 18 – Essai avec l'acide oxalique | 210 |
| Cadmium, Manganèse (210), Étain (211), Plomb (213) Béryllium (214), Bismuth (215), Calcium (216), Uranyle (217), Strontium, Cérium, Zinc (218) | |
| 19 – Recherche des métaux alcalins | 219 |
| 1) Mise en solution du minéral | |
| 2) Réaction avec l'acétate d'uranyle | |
| Sodium (220), Potassium, Rubidium, Césium, Thallium, Ammonium (222), Magnésium, Cadmium, Manganèse, Cobalt, Nickel, Fer, Zinc, Lithium (223), Phosphate, Arséniate, Molybdate, Tungstate (224) | |
| 20a – Essai avec le ferrocyanure de potassium | 225 |
| Uranyle, Solutions calciques, potassium-baryum (225), plomb, zinc, cuivre, argent, bismuth, nickel, manganèse, | |

| | | |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| | fer, lanthane (226), cérium, lithium, lithium urotropine, Didyme (227), Rhodium, Thallium, Cobalt (228), Cobalt hexammine, Magnésium HMTA, Germanium (229) | |
| 20b – Essai avec le ferricyanure de potassium | | 229 |
| | Cuivre, Lanthane, Calcium HMTA (229), Baryum urotropine, Cobalt hexammine (230), Cobalt aquopentammine, Magnésium HMTA (231) Césium-acétate de plomb, Rubidium-acétate de plomb (232) | |

CARACTERISATION DES ELEMENTS

| | | |
|------------------------------------------------------|--|-----|
| Caractérisation du thallium | | 233 |
| I – En tant que thallium monovalent | | |
| a) Chlorure thalleux | | |
| b) Bromure thalleux | | 234 |
| c) Iodure thalleux | | |
| d) Chromate thalleux | | |
| II – En tant que thallium trivalent | | 235 |
| Réaction avec le 2,4-dinitro-1-naphtol | | |
| Caractérisation du chrome | | 236 |
| a) Comme alun de césium | | |
| b) Action du nitrate d'argent | | |
| c) Action de l'acétate de plomb | | 237 |
| d) Comme peroxyde de chrome | | |
| e) Réaction à la diphénylcarbazine | | 238 |
| f) Réaction avec le morin | | 239 |
| Caractérisation du molybdène | | 240 |
| a) Échantillon de bleu de molybdène | | |
| b) Comme phosphomolybdate d'ammonium ou de potassium | | 241 |
| c) Comme molybdate de mercure | | 242 |
| d) Test au thiocyanate de potassium | | 243 |
| e) Comme molybdate de thallium | | 245 |
| e) Autres tests pour les molybdates | | |
| Caractérisation du tungstène | | 247 |
| a) Réaction à la cinchonine | | |
| b) Comme bleu de tungstène | | 248 |
| c) Test avec l'hydroquinone | | |

| | |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| | 492 |
| d) Comme tungstate de thallium | 249 |
| e) Comme tungstate d'ammonium | |
| f) Comme tungstate d'aniline-pyrocathocol | |
| g) Comme tungstate de baryum | 250 |
| h) Comme tungstate de mercure | 251 |
| Caractérisation du rhénium | 253 |
| a) Comme heptoxyde de rhénium | |
| b) Perrhénate de potassium | 254 |
| c) Perrhénate de rubidium | |
| d) Perrhénate d'acridine | |
| e) Hexachlorure de potassium-rhénium | 255 |
| f) Hexachlorure de rhénium-acridine | |
| g) Hexachlorure de rhénium-brucine | 256 |
| h) Perrhénate de tryptaflavin | |
| Caractérisation du vanadium | 257 |
| a) Réaction du vanadium avec les acides | |
| b) Comme décavanadate de sodium | 258 |
| c) Comme décavanadate de sodium-potassium | 260 |
| d) Comme décavanadate de césium | |
| e) Test avec l'eau oxygénée | 261 |
| f) Comme décavanadate d'argent | 262 |
| g) Test comme V(III) diméthylglyoxime, o-phénanthroline, dipyridile | |
| h) Métavanadate d'ammonium | 264 |
| i) Chlorovanadate de thallium | |
| j) Pyrovanadate d'argent | 265 |
| k) Thiocyanate de vanadium-hexaméthylènetétramine | |
| l) Quinoléino-thiocyanate de vanadium- | 266 |
| Caractérisation du phosphore | 267 |
| a) Comme molybdato-phosphate d'ammonium | |
| b) Avec le réactif tartromolybdique | 269 |
| c) Comme phosphate ammoniac-magnésien | |
| Caractérisation de l'arsenic | 270 |
| Mise en solution des minéraux d'arsenic | |
| a) Test selon Marsh | 271 |
| b) Test de Bettendorf | 274 |
| c) Comme arséniate ammoniac-magnésien | |
| d) Comme arséniate ammoniac-calcique | 275 |
| e) Distinction As(III)/As(V). | 276 |

| | |
|-----------------------------------------------------|-----|
| | 493 |
| f) Comme molybdatarséniate d'ammonium | 277 |
| g) Phosphate, en plus d'arséniate | 278 |
| h) Action du sulfure d'hydrogène | |
| i) Action d'hypophosphite de sodium | 279 |
| j) Action de l'iodure de potassium | |
| Caractérisation de l'antimoine | 280 |
| Mise en solution des minéraux d'antimoine | |
| a) Chloro-iodo-antimoniate ^{III} de césium | |
| b) Réduction avec du fer (« test du clou de fer ») | |
| c) Comme bleu de molybdène | 281 |
| d) Comme hexahydroxo-antimoniate de sodium | |
| e) Caractérisation par la phénylfluorone | |
| Caractérisation du bismuth | 282 |
| Mise en solution des minéraux de bismuth | |
| a) Comme chloro-bismuthate de césium | 283 |
| b) Comme iodo-bismuthate de césium | |
| c) Comme chloro-iodo-bismuthate de césium | |
| d) Comme complexe diméthylglyoxime | |
| e) Comme tétraiodo-bismuthate pyridinium | |
| f) Comme tétraiodo-bismuthate d'urotropine | 284 |
| g) Comme tétraiodo-bismuthate de brucine | 285 |
| Caractérisation de l'uranium | 286 |
| a) Réaction avec le ferrocyanure de potassium | |
| b) Comme anthranilate d'uranyle | 287 |
| c) Thiocyanate d'uranyle-pyridine | |
| d) Comme uranyl-carbonate de thallium | |
| e) Comme cupferronate d'uranyle | 288 |
| f) Comme oxinate d'uranyle | 289 |
| g) Comme acétate d'uranyle-zinc-sodium | |
| Caractérisation du manganèse | 291 |
| Essai préliminaire pour le manganèse | |
| a) Action du persulfate d'ammonium | |
| b) Action du bismuthate de sodium | 292 |
| c) Test avec l'hypobromite sodium | 293 |
| d) Comme thiocyanate de manganèse-pyridine | |
| e) Thiocyanate de manganèse HMTA | 294 |
| f) Dithionate de manganèse HMTA | 295 |
| g) Comme phosphate ammoniaco-manganeux | |
| h) Chromate de manganèse | 296 |

| | |
|---------------------------------------------------|-----|
| | 494 |
| i) Cyanurate de manganèse | |
| j) Oxalate de manganèse | 297 |
| k) Permanganate de cuivre pyridine | |
| l) Test de l'acide acétylsalicylique | 298 |
| m) Test de Molybdate d'ammonium | |
| Caractérisation du cadmium | 299 |
| a) Comme CdS | |
| b) Comme nitrite triple Cs-Cd-Cu | |
| c) Comme chromate | |
| d) Comme tétrathiocyanato-mercurate | |
| e) Comme nitroprussiate | 300 |
| f) Comme reineckate | |
| g) Comme reineckate de Cd-thiourée | |
| h) Comme phosphate d'ammonium-cadmium | 302 |
| i) Chlorure de cadmium et de rubidium | |
| j) Chlorure de césium et cadmium | |
| k) Bromure de cadmium-pyridine | 303 |
| l) Bromure de cadmium-brucine | |
| m) Tétrathiocyanato-mercurate de cadmium | 304 |
| n) Quinoléino-thiocyanate de cadmium | |
| o) Thiocyanate de cadmium-aniline | |
| p) Oxalate de cadmium | |
| Caractérisation du mercure | 305 |
| a) Par réduction | |
| b) Test par la formation d'amalgame Cu | |
| c) Comme tétrathiocyanatomercurate de Cu ou de Co | |
| d) Comme molybdate mercurique | 306 |
| e) Comme Reineckate mercurique | |
| f) Comme chromate mercurieux | 307 |
| g) Comme pyridino-dichromate mercurique | |
| h) Tétraiodo-mercurate ^{II} d'utropine | |
| i) Iodure de mercurique | 308 |
| j) Divers complexes mercure-pyridine | |
| k) Comme quinoléino-thiocyanate de mercure | |
| Caractérisation du magnésium | 309 |
| a) Action du phosphate disodique | |
| b) Détection avec la quinalizarine | 312 |
| c) Comme phosphate de magnésium-césium | 313 |
| d) Action du jaune titane ou jaune thiazole | |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| | 495 |
| e) Comme pyroantimoniate de magnésium | 314 |
| f) Comme hexacyanoferrate de magnésium-HMTA | |
| 1) Ferricyanure ^{III} de magnésium HMTA | 315 |
| 2) Ferrocyanure ^{II} de magnésium HMTA | |
| Caractérisation du silicium | 316 |
| a) Par formation de SiO ₂ | |
| b) Formation des sels de sodium des fluoroacides | |
| c) Formation de silicomolybdate | 318 |
| Caractérisation du germanium | 319 |
| a) Par formation des sels de sodium des fluoroacides | |
| b) Par formation des sels de rubidium des fluoroacides | 320 |
| c) Caractérisation par la quinalizarine | |
| d) Caractérisation par la phénylfluorone | 321 |
| e) Test avec le tanin | 322 |
| f) Test avec le ferrocyanure de potassium | 325 |
| Caractérisation du zirconium et de l'hafnium | 326 |
| a) Caractérisation par l'acide n-propylarsonique | |
| b) Comme fluorozirconate de rubidium | |
| c) Oxalate de potassium-zirconium | 327 |
| d) Test au phosphate de zirconium | |
| e) Test avec le morin | 328 |
| f) Comme Pyridinothiocyanate de zirconium | |
| g) Comme quinoléino-thiocyanate de zirconium | |
| h) Comme complexe zirconium-alizarine-S | |
| Caractérisation du titane | 329 |
| Mise en solution des minerais et minéraux de titane | |
| a) Caractérisation par l'eau oxygénée | |
| b) Comme cation peroxytitane | 331 |
| c) Fluoro-titanate de rubidium | |
| d) Pyridinothiocyanate de titane | 332 |
| e) Quinoléino-thiocyanate de titane | |
| Caractérisation du niobium et du tantale | 333 |
| a) Réaction avec le chlorure de sodium | |
| b) Formation des sels des fluoracides | 336 |
| c) Caractérisation du niobium, en absence de tungstène ou de molybdène | 337 |
| d) Caractérisation par la phénylfluorone | 338 |
| Caractérisation des alcalins | 339 |
| Caractérisation du sodium | |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| a) Réaction avec $\text{MgUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ | |
| b) Réaction avec $\text{ZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ | 341 |
| c) Réaction avec $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 343 |
| d) Réaction avec H_2PtCl_6 | 345 |
| e) Comme sulfate de sodico-bismuthique | |
| f) Comme décavanadate de sodium | 347 |
| g) Comme décavanadate de sodium potassium | 348 |
| h) Comme pyroantimoniite de sodium | |
| i) Comme hexafluorosilicate de sodium | 349 |
| Caractérisation de l'ammonium | 351 |
| a) Réaction avec une base forte, dégagement d'ammoniac | |
| b) Réaction avec le réactif de Nessler | |
| c) Réaction avec l'acide chloroplatinique. | |
| d) Action de l'hexanitrocobaltate de sodium | 352 |
| e) Action du carbonate d'ammonium | 353 |
| f) Comme sel d'ammonium de la dipicrylamine | |
| Caractérisation du potassium | 354 |
| a) Réaction avec l'acide chloroplatinique. | |
| b) Comme perchlorate de potassium | 356 |
| c) Détection avec l'hexanitrocobaltate de sodium | |
| d) Comme sulfate sodico-bismuthique | |
| e) Avec le tétraphénylborate de sodium | 357 |
| f) Avec l'acide tartrique | |
| g) Détermination du potassium avec la dipicrylamine | 358 |
| Tableau récapitulatif pour les cations K^+ , Na^+ et NH_4^+ | 359 |
| Caractérisation du lithium | 360 |
| a) Réaction avec le ferro- et ferri-cyanure de potassium et l'hexaméthylènetétramine (ou urotropine). | |
| b) Réaction avec $\text{ZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ | 362 |
| c) Comme aluminate | |
| d) Comme fluorure de lithium | 363 |
| e) Comme perchlorate de lithium | |
| f) Comme carbonate de lithium | |
| Caractérisation du Césium | 364 |
| a) Comme iodo-bismuthate de césium | |
| b) Comme molybdatosilicate de Rb ou Cs | 365 |
| Caractérisation du Calcium | 367 |
| a) Comme sulfate de calcium | |
| b) Comme oxalate de calcium | |

| | |
|-------------------------------------------|-----|
| c) Comme arséniate d'ammonium-calcium | |
| d) Comme sulfure de calcium (hépar) | |
| e) Comme carbonate de calcium | |
| Caractérisation du Baryum | 367 |
| a) Comme nitrate de baryum | |
| b) Comme chromate de baryum | |
| c) Comme molybdate de baryum | |
| d) Comme sulfate de baryum | |
| e) Comme nitrite triple de Cs, Ba, Cu | |
| f) Comme oxalate de baryum | |
| g) Comme tungstate de baryum | |
| h) Comme fluorosilicate de baryum | |
| i) Comme bromate de baryum | |
| j) Comme iodate de baryum | |
| Caractérisation du Strontium | 367 |
| a) Comme chromate de strontium | |
| b) Comme sulfate de strontium | |
| c) Comme nitrite triple de K_2SrCu | |
| d) Comme iodate de strontium | |
| e) Comme oxalate de strontium | |
| Caractérisation du plomb | 368 |
| a) Comme chlorure de plomb | |
| b) Comme iodure de plomb | |
| c) Comme chromate de plomb | |
| d) Comme $(NH_4)_2[PbCl_6]$ | |
| e) Comme hexachloro-plombate dipyridinium | 369 |
| f) Comme acide tetrachloroplombique | |
| g) Comme chloroplombate de rubidium | 370 |
| h) Comme nitrite triple K-Pb-Cu | |
| i) Comme nitrate de plomb-thiourée | |
| j) Comme sulfate de plomb | |
| Caractérisation de l'étain | 371 |
| a) hexachlorostannate de césium | |
| b) Hexachlorostannate de potassium | |
| c) hexachlorostannate de rubidium | |
| d) tétrachlorostannite de rubidium | |
| e) Oxalate stanneux | |
| f) Hexachlorostannate d'ammonium | |
| Caractérisation du fer | 372 |

| | |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| a) Identification en tant que « Bleu de Prusse » | |
| b) Comme thiocyanate de fer | 373 |
| c) Réaction avec o-phénanthroline, α, α' -dipyridyle | |
| d) Réaction avec diacétyldioxime ou diméthylglyoxime | |
| e) Comme alun de fer-césium | 374 |
| f) Quinoléino-thiocyanate ferreux | |
| g) Thiocyanate de fer-aniline | |
| h) Thiocyanate de fer-phénylhydrazine | |
| Caractérisation du cobalt | 375 |
| a) Comme thiocyanate de $\text{Co}^{(II)}$ | |
| b) Comme tétrathiocyanato-mercurate de Co | |
| c) Comme hexanitrocobaltate de K | 376 |
| d) Comme Pyridinothiocyanate de cobalt | |
| e) Comme thiocyanate de cobalt-tripyrinium | |
| f) Comme phosphate de Co-NH_4 | 377 |
| g) Comme Quinoléino-thiocyanate de cobalt | |
| h) Comme thiocyanate de cobalt-aniline | |
| Caractérisation du nickel | 378 |
| a) Test avec la diacétyldioxime | |
| b) Comme cyanodiamidine de nickel | |
| c) Comme molybdate de nickel | 379 |
| d) Comme dithionate de nickel-HMTA | |
| e) Test avec peroxodisulfate | 380 |
| f) Test avec KCN /hypobromite | |
| g) Test comme nitrite triple de K-Pb-Ni | 381 |
| h) Comme thiocyanate de nickel-aniline | |
| i) Comme quinoléino-thiocyanate de nickel | |
| Caractérisation du cuivre | 382 |
| a) Formation du tétracyanocuprate | |
| b) Complexe avec l'acide tartrique | |
| c) Comme tétrathiocyanato-mercurate de Cu. | 383 |
| d) Comme nitrite triple K-Pb-Cu | |
| e) Comme Pyridinothiocyanate de cuivre | |
| f) Comme Reineckate de cuivre | |
| g) Sous forme d'arbre de cuivre | 384 |
| Caractérisation de l'argent | 385 |
| a) Comme chlorure d'argent diammine | |
| b) Comme chromate d'argent | |
| c) Comme l'acétate d'argent | |

| | |
|-------------------------------------------------|-----|
| | 499 |
| d) Comme phosphate d'argent | 386 |
| e) Comme pentaiodo-bismuthate d'argent | |
| f) Comme chlorure d'argent et rubidium | 387 |
| g) Comme chlorure triple | |
| h) Sous forme d'arbre d'argent | |
| i) Comme iodate d'argent | |
| Caractérisation de l'or | 388 |
| Attaque de l'or par l'eau régale | |
| a) Réaction avec le réactif pyridine-HBr | 389 |
| b) Tétrachloroaurate de césium | |
| c) Hexachloroaurate d'argent-césium | |
| d) Chlorure de rubidium-argent-or | |
| e) Tétrachloroaurate de thallium | 390 |
| f) Tétrathiocyanato-mercurate d'or | |
| g) Tétrachloroaurate de caféine | |
| h) L'or pourpre de Cassius | |
| i) Tétrachloroaurate hexaméthylènetétramine | |
| j) Or-thiourée | 391 |
| k) Tétrachloroaurate d'acridine | |
| Caractérisation du zinc | 392 |
| a) Comme ZnS | |
| b) Comme tétrathiocyanato-mercurate de Zn | |
| c) Comme Pyridinothiocyanate de zinc | |
| d) Comme thiocyanate de zinc-hydrazinium | |
| e) Comme thiocyanate de zinc-acridinium | 393 |
| f) Comme quinoléino-thiocyanate de zinc | 394 |
| g) Comme nitroprussiate de zinc | |
| h) Comme phosphate d'ammonium zinc | |
| i) Test avec le p-phénétidine / $K_3[Fe(CN)_6]$ | 395 |
| j) Comme vert de Rinnmann | 396 |
| k) Iodure de zinc-pyridine | |
| l) Pyridino-bromure de zinc | 397 |
| m) Cyanurate de zinc | |
| n) Chromate de zinc | |
| o) Oxalate de zinc | 398 |
| p) Carbonate de zinc-sodium | |
| q) Bicarbonate de zinc | 399 |
| Caractérisation du sélénium | 400 |
| a) Essai préliminaire | |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| b) Bioxyde de sélénium | |
| c) Test par réduction avec le sulfate d'hydrazine | |
| d) Test avec l'hydroquinone | 401 |
| e) Comme sélénite de mercure | 402 |
| f) Détection de sélénite SeO_3^- et séléniat SeO_4^- | |
| g) Différentiation des sélénites et des séléniates | 403 |
| Caractérisation du tellure | 405 |
| a) réduction avec le sulfate d'hydrazine | |
| b) Comme hexachloro-tellurate de césium | |
| c) Comme hexaiodo-tellurate de césium | |
| d) Comme chlorure de tétraphénylarsonium | 406 |
| Caractérisation du bore | 407 |
| a) Test de flamme | |
| b) Précipitation à l'état de tétrafluoroborate de potassium | |
| c) Détection sous forme d'ester méthylique | 408 |
| d) Acide borique | 409 |
| e) Comme fluoroborate de nitron | |
| f) Test de flamme | |
| Caractérisation des éléments du groupe platine | 410 |
| 1) Platine | 411 |
| a) Comme Hexachloroplatinate de potassium | |
| b) Comme Hexachloroplatinate d'anilinium | 412 |
| c) Comme Hexachloroplatinate de pyridine | |
| d) Comme Hexachloroplatinate de thiourée | |
| e) Comme Chloroplatinite de cuivre-tétraammine | |
| f) Comme Chloroplatinate de cuivre-tétraammine | 413 |
| 2) Iridium | |
| a) Hexachloroiridate d'hexaméthylènetétramine | |
| b) Hexachloroiridate d'aniline | |
| 3) Palladium | 414 |
| a) Test avec la thiourée | |
| b) Test avec la diméthylglyoxine | |
| c) Test avec l'acide anthranilique | |
| d) Formation de palladates de | 415 |
| Potassium (414), Rubidium Thallium (415), Acridinium (416), Pyridinium, Brucine (417) | |
| 4) Osmium | 418 |
| a) Hexachloroosmate de potassium | 419 |
| b) Hexachloroosmate de rubidium | |

| | |
|-----------------------------------------------------------|-----|
| c) Hexachloroosmate de césium | |
| d) Chlorure d'osmium-hexaméthylènetétramine | |
| e) Osmate de potassium | 420 |
| f) Bromure d'osmium-brucine | |
| g) Osmium-thiourée | 421 |
| Caractérisation du béryllium | 422 |
| Attaque du minéral | |
| a) Réaction avec l'acétylacétone | |
| b) Oxalate de béryllium et de potassium | 424 |
| c) Réaction avec le 4-(p-nitrobenzène-azo)-orcinol | 425 |
| d) Réaction avec le Morin | |
| Caractérisation de l'indium | 427 |
| a) Réaction avec le chlorure de césium | |
| b) Réaction avec le sulfate de césium | |
| c) Réaction avec l'urotropine et NH_4SCN | |
| d) Comme chlorure d'indium-urotropine | |
| e) Comme hexafluorure d'indium-ammonium | 428 |
| f) Réaction avec la quinoléine et NH_4SCN | |
| Caractérisation de l'aluminium | 429 |
| a) Comme alun de césium | |
| b) Comme bleu de Thénard | |
| c) Test avec le Morin | |
| d) Test avec l'alizarine-S | 431 |
| e) Comme fluo-aluminate d'ammonium | 432 |
| f) Comme sulfate d'aluminium-césium | 433 |
| Caractérisation du gallium | 434 |
| a) Comme fluo-gallate d'ammonium | |
| b) Comme sulfate de gallium-césium | |
| Caractérisation du groupe scandium (Sc, Y, La) (Th) | 435 |
| 1. Lanthane (III) | |
| a) Précipitation de l'oxalate de lanthane | |
| b) Précipitation du succinate de lanthane | |
| c) Précipitations du sulfate double de Cs-La | 436 |
| d) Précipitation du carbonate double de Na-La | 437 |
| e) Précipitation de l'iodate de lanthane | 438 |
| 2. Scandium (III) | |
| a) Comme sulfate double K-Sc | |
| b) Par formation de sel des fluoroacides | 439 |

| | |
|----------------------------------|-----|
| 3. Thorium | |
| a) Oxalate de thorium (IV) | |
| b) Carbonate de thorium-thallium | 441 |
| Résumé des interférences | 442 |

RECHERCHE DES ANIONS

| | |
|-------------------------------------------------------|-----|
| 21 – Caractérisation des halogènes | 444 |
| 1) fluorure | |
| a) Le test par « Essai de fluage » | |
| b) Précipitation à l'état de fluorosilicate de sodium | |
| c) Précipitation à l'état de fluorosilicate de baryum | 445 |
| d) Décoloration du thiocyanate de fer | 446 |
| e) Décoloration du complexe zirconium-alizarine-S | |
| 2) Chlorure | 447 |
| a) Test du chlorure de chromyle | |
| b) Comme chlorure d'argent diammine | 448 |
| c) Test avec le cyanoferrate de potassium | |
| d) Test avec l'o-tolidine | 449 |
| e) Test avec la m-phénylènediamine | 450 |
| 3) Bromure | |
| a) Test à la fluorescéine | |
| b) Test à la fuchsine | 451 |
| 4) Iodure | |
| a) Test persulfate/phénylènediamine | |
| b) Comme iodure de plomb | 452 |
| c) Test avec l'amidon | |
| d) Test avec l'o-tolidine | 453 |
| 5) Bromure avec iodure | |
| 6) Iodate | |
| a) Réduction en iode | |
| b) Comme iodate d'argent | 454 |
| c) Comme iodate de cobalt-hexammine | |
| 7) Bromate | 455 |
| a) Comme bromate d'argent | |
| b) Comme bromate de baryum | |
| 22 – Recherche des sulfures, sulfates et sulfites | 456 |
| 1) Sulfures | |

| | |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| a) action d'argent nitrate | |
| b) Action des sels de cadmium | |
| c) Action d'acides minéraux | |
| d) Action de nitroprussiate de sodium | 457 |
| 2) Sulfates | |
| a) Comme sulfate de calcium (gypse) | |
| b) Réaction de l'hépar | 459 |
| c) Action du chlorure de baryum | 460 |
| d) Action de acétate de plomb | 461 |
| e) Action du nitrate d'argent | |
| 3) Sulfites | |
| a) Comme sulfiteprussiate de zinc | |
| b) Action du chlorure de baryum | 462 |
| c) Action de l'acide chlorhydrique | |
| d) Action d'une solution d'iode | |
| e) action de fuchsine | |
| Comparaison sulfure/sulfite | 463 |
| 23 – Recherche des nitrites | 464 |
| a) Réactif de Luges | |
| b) Réaction avec l'antipyrine | |
| c) Action d'acides minéraux | 465 |
| d) Action du permanganate de potassium | |
| e) Réaction de formation de « anneau brun » | |
| f) Action de l'iodure potassium | |
| g) Action of diphénylamine | 466 |
| 24 – Recherche des nitrates | 467 |
| a) Réaction avec le Nitron | |
| b) Réactif de Luges | 468 |
| c) Réduction en ammoniac | 469 |
| d) Réaction de formation de « anneau brun » | |
| e) Action de l'antipyrine en milieu acide | 470 |
| 25 – Recherche de l'anion thiocanate ou sulfocyanure ou rhodanide | 471 |
| 26 – Recherche de l'anion cyanure | |
| 27 – Recherche des phosphates | 472 |
| a) Action du chlorure de baryum | |
| b) Action du nitrate d'argent | |
| c) Action de mélange magnésien | |
| d) Action de la liqueur molybdique | |

| | |
|-------------------------------------------------|---------|
| | 504 |
| 28 – Recherche des arsénates | 473 |
| 29 – Recherche de carbonate et bicarbonate | 474 |
| a) Action des acides minéraux | |
| b) Action du chlorure baryum | |
| c) Action du nitrate d'argent | 475 |
| d) Action du sulfate de magnésium | |
| e) Chlorure mercurique | |
| f) Action du chlorure de calcium | 476 |
| 30 – Recherche de l'anion oxalate | 477 |
| a) Action du chlorure de baryum | |
| b) Action du chlorure de calcium | 478 |
| c) Action d'un sel de manganèse | |
| d) Action d'un sel de strontium | |
| e) Action d'un sel de zinc | 479 |
| f) Action du permanganate de potassium | 480 |
| 31 – Recherche des anions borate et tétraborate | 481 |
| a) Action du chlorure de baryum | |
| b) Action du nitrate d'argent | |
| c) Test de flamme | |
| d) Test avec la curcumine | |
| 32 – Recherche de l'anion tungstate | 483 |
| 33– Caractérisation de l'eau | |
| 34 – Recherche des composés organiques naturels | |
| PRINCIPAUX OUVRAGES DE REFERENCE | 485 |
| CREDIT PHOTOS | 486 |
| TABLE DES MATIERES | 487 |