

SGN B

ESSAI
D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE QUALITATIVE
MICROCHIMIQUE

PAR
TH. H. BEHRENS.

Extrait des Annales de l'École Polytechnique de Delft.
Tome VI, pag. 82—102.

LEIDE. — E. J. BRILL.
1890.

METHODE ET REACTIFS
DE LA MICROSCOPIE
DE M. BOISSET

PAR
M. BOISSET

PARIS
LIBRAIRIE MATHÉMATIQUES, PHYSIQUES ET NATURELLES
DE LA RUE DE LA HARPE, 17

Si l'on prend en considération que M. Boissier avait atteint à des échantillons
très nombreux et très variés, et qu'il avait pu constater par lui-même
l'existence de ces formes, on ne peut s'étonner qu'il ait voulu en faire
une étude spéciale, et qu'il ait cherché à les rendre plus connues.
C'est ce qu'il a fait dans son ouvrage, et c'est ce qu'il a fait avec succès.
Son ouvrage est une œuvre importante, et il est digne de l'attention
de tous les naturalistes.

En 1877 M. Boissier a publié un ouvrage intitulé qui peut être considéré
comme le point de départ d'une nouvelle application du microscope dans les
études scientifiques. Depuis longtemps on s'était servi de quelques réactifs
dans les recherches microscopiques, surtout dans le domaine de la physiologie
végétale, et au même temps on s'était occupé à observer sous le microscope la
forme cristalline de quelques composés chimiques peu solubles. M. Boissier a
donné dans ce livre un aperçu de son ouvrage. Le microscope (1866) est l'ouvrage
qui des formes appartenant aux végétaux du carbonate calcaire des localités
cristallines et de solides végétaux. En général on étudie au microscope les
formes cristallines et de solides végétaux, et de solides végétaux.
réactifs sur les objets préparés.

Si l'on prend en considération que M. Boissier avait atteint à des échantillons
très nombreux et très variés, et qu'il avait pu constater par lui-même
l'existence de ces formes, on ne peut s'étonner qu'il ait voulu en faire
une étude spéciale, et qu'il ait cherché à les rendre plus connues.
C'est ce qu'il a fait dans son ouvrage, et c'est ce qu'il a fait avec succès.
Son ouvrage est une œuvre importante, et il est digne de l'attention
de tous les naturalistes.

(1) Boissier, Mémoire sur les formes cristallines des végétaux, et sur les réactifs
microscopiques, Paris, 1877.

ESSAI
D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE QUALITATIVE
MICROCHIMIQUE.

PAR

T H. H. B E H R E N S.

PREMIÈRE PARTIE.
MÉTHODE ET RÉACTIONS.

HISTORIQUE.

En 1877 M. BOŘICKÝ ¹⁾ publia un mémoire succinct qui peut être considéré comme le point de départ d'une nouvelle application du microscope dans les recherches scientifiques. Depuis longtemps on s'était servi de quelques réactifs dans les recherches microscopiques, surtout sur le domaine de la physiologie végétale, et en même temps on s'était occupé à observer sous le microscope la forme cristalline de quelques composés chimiques peu solubles. M. HARTING p. e. donna dans le tome second de son ouvrage „Le Microscope" (1866) une description des formes, appartenant aux précipités du carbonate calcique, de l'oxalate calcique et du sulfate barytique. En général on étudiait au microscope les phénomènes d'imbibition et de coloration qui se présentent pendant l'action des réactifs sur les objets préparés.

Si l'on prend en considération que M. BOŘICKÝ avait affaire à des échantillons

¹⁾ BOŘICKÝ, Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse. Archiv der naturwissenschaftlichen Landesdurchforschung von Böhmen (Bd. III. Prag. 1877).

de matières rocheuses imperméables, on comprend aisément qu'il devait chercher une méthode différente de celle qu'on avait suivie jusqu'ici. A l'aide du microscope il exécutait une analyse qualitative sur des parcelles minimales de minéraux, décomposés par l'action d'un agent chimique. La méthode dont il s'est servi a cela de particulier que l'agent qui sert à décomposer les minéraux, l'acide hydrofluosilicique, est en même temps son réactif le plus important; outre ce composé il emploie encore l'acide sulfurique, le sulfure ammoniacal etc. pour compléter et pour contrôler des réactions douteuses. Ce que la méthode a encore de nouveau, c'est que les fluosilicates caractéristiques sont distingués autant que possible par leur forme cristalline. Ce principe, de choisir de préférence pour l'analyse microscopique des composés qui cristallisent bien, se retrouve dans tous les travaux plus récents sur ce sujet.

Dans la publication subséquente de l'an 1882¹⁾ l'auteur appuie sur la nécessité de choisir pour les réactions microscopiques des composés possédant une cristallisabilité prononcée et de préférence ceux qui ont un grand volume moléculaire. Il s'agit encore dans ce travail de la transformation des silicates en fluosilicates par l'action de l'acide fluorhydrique, et après de la destruction des fluosilicates par l'acide sulfurique et de l'analyse du mélange des sulfates obtenus suivant les méthodes usitées. D'un point de vue théorique il y a ici une complication de la manière d'opérer, mais d'un point de vue pratique celle-ci est plus simple et plus sûre que la méthode primitive de M. BOŘICKÝ, parce qu'elle nous offre un choix plus étendu de réactions sensibles et infaillibles.

Les deux travaux cités se bornent à la recherche des éléments contribuant à la formation des minéraux qui constituent les roches les plus répandues.

M. STRENG²⁾, qui pendant les années suivantes publia les résultats d'une série d'observations microchimiques, s'avança principalement dans la même voie. Il étendit l'examen sur plusieurs éléments jusque là négligés et aux réactions déjà connues il en ajouta plusieurs autres nouvelles, souvent très précieuses; en outre il contribua beaucoup au perfectionnement des appareils et du maniement des objets à examiner. Cependant l'examen microscopique des plaques usées d'après leurs caractères morphologique et physique resta encore toujours le point principal; de même l'auteur cité attachait beaucoup d'importance pour la détermination des cristaux obtenus pendant le cours des opérations microchi-

¹⁾ BEHRENS. Mikrochemische Methoden, dans: Verslagen en Mededeelingen d. Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam. Natuurkundige Afdeling. 1882. Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft T. I. 1885.

²⁾ Voyez: Bericht der oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde. Bd. XXII et XXIV et Neues Jahrbuch für Mineralogie. 1815. u. folg.

miques à l'orientation des axes optiques et à la mesure des angles plans; en un mot l'examen microchimique ne servait que comme auxiliaire pour contrôler l'observation microscopique des plaques fusées et l'examen à l'aide du chalumeau.

Déjà en 1885 M. HAUSHOFER ¹⁾ alla un peu plus loin. Le frontispice de son travail étendu porte le titre de „Manuel pour reconnaître divers éléments” et il considère les réactions microscopiques comme supplément à l'analyse qualitative. Mais effectivement il a donné un système de réactions microscopiques pour la plupart des éléments avec l'intention de poser les fondements pour une analyse microscopique. Il est vrai que plusieurs réactions sont insuffisantes et que les marques distinctives de quelques éléments très analogues, comme du zinc et du cadmium, du cobalt et du nickel laissent beaucoup à désirer; mais tout cela ne fait rien à la tendance de l'ouvrage cité qui se caractérise suffisamment par la tentative d'amener de la même manière les éléments rares, comme le tantale, l'yttrium, l'erbium et le thorium à la portée de l'analyse microchimique.

Le recueil de MM. KLÉMENT et RENARD ²⁾ qui parut un an après le manuel de M. HAUSHOFER est assez bien au niveau de l'ouvrage de cet auteur; on y trouve un aperçu précieux des réactions microchimiques connues jusque là, avec nombre de renvois concernant la littérature du sujet; mais il contribue très peu à corriger les défauts indiqués. L'attente suscitée par la seconde période du titre n'est satisfaite qu'en partie.

En écrivant les lignes précédentes je n'ai pas eu la prétention de donner un aperçu historique complet; si tel avait été mon but, j'aurais dû citer plusieurs écrits de moindre étendue et des travaux comme ceux de M. O. LEHMANN, de MM. LÉVY et BOURGEOIS auraient mérité une mention plus détaillée; mais pour tout cela j'aurais dû pouvoir disposer d'un espace au moins triple de celui que j'ai employé. Je n'ai voulu qu'esquisser à grands traits le développement de l'analyse microchimique pendant les dix dernières années et décrire en même temps le problème à résoudre au début des recherches dont maintenant je vais publier la première partie.

¹⁾ HAUSHOFER. Mikroskopische Reactionen. Eine Anleitung zur Erkennung verschiedener Elemente unter dem Mikroskop, als Supplement der qualitativen Analyse. München 1885.

²⁾ C. KLÉMENT et A. RENARD: Réactions microchimiques à cristaux et leur application en analyse qualitative. Bruxelles 1886.

BUT DE L'ANALYSE MICROCHIMIQUE.

Les écrits de M. HAUSHOFER et de MM. KLÉMENT et RÉNARD ont une grande valeur pour les microscopistes qui ont déjà appliqué les réactions microchimiques, mais presque nulle part on en a fait usage dans les laboratoires chimiques. On serait aisément tenté à tirer de ce fait la conclusion que l'idée de M. HAUSHOFER n'a eu point de succès et à renvoyer les réactions microchimiques là d'où elles sont sorties, c'est-à-dire dans le laboratoire du microscopiste.

Quant à moi, je suis pareillement d'opinion que l'idée de M. HAUSHOFER, en tant qu'il considère les réactions microchimiques comme supplément à l'analyse qualitative usuelle, n'est pas juste, mais cette opinion est donnée par moi, parce que je voudrais devancer encore M. HAUSHOFER sur la voie qu'il s'est tracée. Je crois qu'on peut développer l'étude des réactions microchimiques jusqu'à ce qu'on parvienne à établir un système d'analyse microchimique qui, rivalisant avec l'analyse par le chalumeau et la surpassant sous plusieurs rapports, pourrait trouver une application comme telle hors les laboratoires et rendre ainsi d'éminents services à la science. Afin de parvenir à ce but, je fais dès à présent un appel au concours de ceux qui se vouent avec prédilection à l'étude de l'analyse chimique en me réservant de revenir plus tard à ce sujet.

La retenue des chimistes, à ce qui me semble, doit être attribuée à deux causes diverses, en premier lieu à l'idée préconçue que les observations microchimiques exigent une préparation de longue durée et peuvent mener à des erreurs dont on ne se tire que par des essais réitérés et par une critique minutieuse et en second lieu à l'imperfection et à la déféctuosité des réactions connues jusqu'ici. Les objections de M. LEHMANN, quant à la confiance que méritent les observations microscopiques des cristaux, ne sont pas sans importance pour l'appréciation des réactions microchimiques. Sans doute il y a plusieurs causes d'erreur dans la détermination des angles sous le microscope; de même on ne saurait nier que la détermination des constantes optiques soit une tâche épineuse, quand il s'agit de cristaux microscopiques; on peut même dire franchement que c'est une véritable vexation. Une situation défavorable, le manque de jour convenable peuvent souvent rendre très difficile l'explication juste des images que présentent les cristaux. Mais toutes ces objections sont fondées sur des difficultés de nature morphologique; elles perdent beaucoup de leur importance, dès qu'on considère avant tout les marques distinctives chimiques au lieu du caractère morphologique et dès qu'on change l'idée d'analyse microscopique contre celle d'analyse microchimique. Si les réactions microchimiques n'étaient pas inventées et essayées par des pétrographes microscopistes mais par des chimistes,

sans aucun doute on n'aurait pas élevé au premier rang comme marques distinctives la forme cristalline ni la grandeur des angles plans. La manière dont se comportent les substances d'un point de vue chimique doit occuper de nouveau sa place légitime parmi les marques distinctives, dès qu'il s'agit d'amener tous les éléments à la portée de l'analyse microchimique. L'observation de la forme octaédrique d'un précipité formé par l'addition de l'acide chloroplatinique donne droit à la conclusion qu'on n'a pas affaire au baryum, mais il ne serait permis d'admettre la présence du potassium que si le nombre des composés à examiner est très restreint, et que la possibilité de rencontrer des combinaisons de l'ammonium, du rubidium et du césium est minime.

Il va sans dire qu'un choix plus étendu de réactifs et de composés caractéristiques nous permet de donner la préférence aux réactions chimiques produisant des sels qu'on observe et qu'on reconnaît facilement. Pour les réactions microscopiques on choisira au lieu des cristaux très minimes du carbonate ou de l'oxalate calcique les cristaux beaucoup plus massifs du sulfate; de même on préférera à la formation du chlorure argentique celle du chromate. En agissant ainsi on lèvera la dernière difficulté, c'est-à-dire la nécessité d'employer de forts grossissements qui exigent en effet beaucoup de pratique et que les microscopistes exercés évitent volontiers à cause de l'étendue restreinte du champ de vision. Rarement on aura besoin de recourir à un grossissement de 200 fois; dans la plupart des cas un grossissement de 50 fois suffira, permettant d'embrasser des objets de 3 m.m. de diamètre dans toute leur étendue. L'exercice et la pratique, sans doute, sont des facteurs indispensables, mais le chimiste qui se sert de temps à temps du microscope, pourra sans peine essayer les réactions les plus importantes dans l'espace de quelques semaines et sera ensuite à la hauteur des exigences que je crois devoir poser. Quant à l'essai préalable des réactions, je le crois indispensable; en effet les figures et les descriptions ne pourront jamais remplacer l'observation directe d'une réaction. Vouloir procéder à l'analyse microchimique sans cet exercice préliminaire, cela me semble encore moins admissible que de commencer une analyse qualitative sans avoir acquis les notions préparatoires nécessaires.

Dans le recueil des réactions microchimiques de M. KLÉMENT et RENARD et de même dans l'ouvrage récemment publié de M. STRENG ¹⁾ on rencontre plusieurs lacunes incommodes; entre autres on ne trouve aucun réactif pour reconnaître le cadmium et le nickel, mais qui pis est, plusieurs des réactions que

¹⁾ STRENG, Anleitung zum Bestimmen der Mineralien. Giessen 1890.

les auteurs ont communiquées, laissent beaucoup à désirer. Pour le moment je ne fais mention que de quelques-unes d'entre elles; il me semble plus important d'établir les principes qui m'ont guidé dans le choix des réactions microchimiques.

1. *Emploi d'une quantité minimale de matière.* Nous voici devant l'idée dont l'analyse microchimique est partie. Pour pouvoir opérer sur des centièmes, en certains cas (Cl, Mg, Pt, Tl) avec des millièmes de milligrammes, il nous faut une sensibilité extrême des réactions. Celle-ci dépend non seulement du faible degré de solubilité des composés à produire mais aussi de leur volume moléculaire et autant pour le moins de la faculté de former de gros cristaux, enfin de la petitesse des gouttes à essayer, en d'autres termes de la concentration qu'on peut donner à l'objet à examiner et au réactif.

Le sulfate barytique, le sulfate calcique et l'alun césique sont des composés qui viennent en considération pour indiquer le soufre par des réactions microchimiques. Leurs solubilités sont à peu près de 1:400000, 1:400 et 1:200. C'est pourquoi le chlorure barytique est le réactif le plus usité dans l'analyse qualitative, tandis que le chlorure calcique n'est appliqué que dans quelques cas extraordinaires. Mais il en est tout autrement quand il s'agit d'une observation microchimique.

Dans ce cas la question se décide par la considération que le sulfate barytique se présente sous la forme de grumeaux minimaux, tandis que le sulfate calcique apparaît sous celle de cristaux dont les contours caractéristiques sont facilement reconnaissables à un grossissement de 100 fois. Par une évaporation lente la grosseur et le nombre des cristaux augmentent d'une manière continue; avec quelque exercice on réussit par cette méthode à montrer la présence de 0.00019 mgr. de soufre. En faisant naître l'alun césique dont les cristaux et le volume moléculaire sont beaucoup plus grands, on peut, malgré sa plus grande solubilité, montrer la présence de 0.00012 mgr. de soufre; la formation du sulfate plombique enfin, réunissant à une tendance à cristalliser très prononcée un grand volume moléculaire et une solubilité restreinte (1:23000), nous permet encore de trouver 0.00006 mgr. de soufre.

La présence de l'argent se trahit à l'aide du microscope par la formation du chlorure (cristallisant d'une solution ammoniacale) et par la séparation du chromate; la sensibilité des deux réactions est environ la même, bien que le volume moléculaire du chromate ne surpasse pas de beaucoup celui du chlorure moins soluble. La limite d'une réaction non équivoque est située dans les deux cas à une teneur de 0.00015 mgr. d'argent; cependant sous cette circonstance encore le chlorure donne une grande quantité de cristaux si minimes qu'il faut appliquer un grossissement de 300 fois pour reconnaître leur forme, tandis que

les cristaux du chromate ont une telle grosseur qu'on peut sans peine les observer à un grossissement de 50 fois. Dans ce cas la formation de gros cristaux augmente la sensibilité de la réaction par l'amoncellement de la substance cherchée autour d'un petit nombre de points.

Les précipités amorphes ont peu de valeur pour les réactions microchimiques. Cette même remarque est applicable aux colorations, même dans les cas où elle sont très intenses. Là où il s'agit de précipités pulvérulents ou même de liquides colorés, la coloration est presque imperceptible à un fort grossissement.

L'influence du volume minimum des gouttelettes, employées dans les réactions, sur la sensibilité de la réaction, est évidente. On concentre le liquide à examiner autant que possible; on emploie les réactifs dans une solution concentrée et même, si le cas le permet, sous la forme de poudre et on opère avec de petites gouttelettes du liquide à essayer. Des gouttelettes d'un millimètre cube auxquelles se rapporte la limite d'une réaction possible, s'étalent sur la plaque à objet en formant des disques de 2 m.m. de diamètre qu'on peut embrasser d'un seul coup d'oeil à un grossissement de 50 fois.

2. *Emploi d'un minimum de temps.* Le doute m'a pris, si je ne devais pas traiter en premier lieu ce sujet, parce que la divulgation de l'analyse microchimique dépend avant tout de l'observation de cette exigence. Il va sans dire que tant que les réactions microchimiques sont appliquées exclusivement au profit de la pétrographie, on attachera surtout beaucoup d'importance à pouvoir analyser avec elles les particules minérales minimales des roches à grain très fin; mais aussitôt que cette méthode s'introduit dans les laboratoires chimiques et chimico-techniques, il est d'une importance prépondérante, qu'on puisse, en l'appliquant, abréger considérablement le temps nécessaire aux recherches à faire ¹⁾.

Afin d'atteindre ce but on fera bien d'exclure toutes les réactions, qui exigent une préparation de longue durée et de même celles dont la marche est très lente. Ainsi il faut rejeter la méthode pour trouver la présence du béryllium sous la forme du chloroplatinate — méthode préconisée par M. STRENG — parce que la formation des cristaux n'est praticable qu'à l'aide d'un exsiccateur. De même il faut exclure la précipitation des solutions du zirconium par le sulfate potassique, parce que le phénomène ne se montre qu'après l'espace d'une demi-heure; enfin on renoncera décidément, pour la recherche microchimique, à appliquer la méthode recommandée de nouveau par M. HAUSHOFER et se basant sur la séparation

¹⁾ L'analyse d'une solution contenant les éléments Ca, Mg, Zn, Mn, Co, Ni me coûta 40 minutes, l'analyse d'une autre, où se trouvaient Ag, Hg, Pb, Bi, Sn, Sb, As, était faite dans l'espace d'une heure. Une analyse pareille peut être exécutée sur un porte-objet oblong, qui permet d'y étaler tous les produits finaux l'un à côté des autres; voilà encore une épargne d'espace qui n'est pas sans valeur.

du nickel et du cobalt au moyen de l'acide oxalique et de l'ammoniaque; en effet cette méthode a le défaut que la réaction se prolonge parfois sur une demi-journée et plus.

Quant à la filtration, on n'y aura recours qu'au cas extrême où l'on ne voit aucune autre issue, parce qu'on serait forcé de renoncer pour l'analyse microchimique à plusieurs réactions qui exigent une liqueur claire et limpide. C'est ici que se manifeste clairement l'importance des composés peu solubles et bien cristallisés pour l'analyse microchimique. Si l'on voulait trouver le calcium et le magnésium à côté de l'aluminium d'après la méthode usitée, il faudrait commencer par précipiter l'aluminium par le sulfure ammonique ou par l'ammoniaque, séparer le calcium au moyen de l'oxalate ammonique et précipiter le magnésium dans une solution ammoniacale par le phosphate sodique. Cette manière d'opérer rend nécessaires deux filtrations et exige un temps considérable pour attendre la précipitation complète de l'oxalate calcique; enfin si l'on a affaire à de petites quantités de magnésium, il faudra de nouveau avoir patience jusqu'à que la précipitation du phosphate magnésico-ammonique soit terminée. On ne pourrait pas bien agir autrement, parce que le trouble floconneux causé par l'hydroxyde aluminique et le phosphate calcique paraissant plus tard, empêcherait l'observation des précipités microcristallins. On agit bien autrement en appliquant les réactions microchimiques. En ajoutant de l'acide sulfurique à une goutte de la solution mélangée, il se sépare du sulfate calcique $\text{Ca SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$; par l'addition de sulfate césique la même goutte donne de gros cristaux d'alun césique; enfin, après qu'on a ajouté un peu de chlorure ammonique et un excès d'ammoniaque, on effectue dans le même liquide la précipitation du magnésium par le phosphate sodique. Le phosphate ammonico-magnésique se sépare d'une solution chauffée en cristaux qui, malgré leurs dimensions exigües, apparaissent avec une forme si caractéristique qu'un très grand excès d'aluminium et de calcium serait nécessaire pour les soustraire à l'observation.

3. *Sûreté des réactions.* Il est de rigueur que les réactions se manifestent de manière qu'elles ne laissent aucun doute, qu'on puisse les observer sans difficulté et qu'elles soient en tout point caractéristiques. Des réactions qui sont influencées par de petites variations de température et de légères différences quant à la composition du dissolvant, n'ont aucune valeur; parmi ces réactions je compte la distinction du cadmium et du zinc au moyen de l'acide oxalique, parce qu'elle dépend beaucoup trop de l'acidité de la solution et la séparation de l'antimoine et du baryum sous la forme de tartrate baryto-antimonique, puisqu'elle est entravée considérablement par la présence d'autres composés métalliques et même par de grandes quantités de sels alcalins.

Le changement de forme des composés caractéristiques en présence d'un troisième ou quatrième élément est un phénomène qui se présente souvent. En certains cas favorables il peut mener à de nouvelles réactions, — je cite par exemple le changement remarquable que subit le chlorure thalleux sous l'influence de petites quantités de chlorure aurique, — mais en général il a une influence fâcheuse, parce que des réactions, caractéristiques dans des solutions simples, sont offusquées et troublées et par là n'ont aucune valeur. Ainsi la présence du cadmium et du zinc peut être démontrée au moyen de l'acide oxalique; si les deux éléments se trouvent ensemble dans la même solution, le zinc seul et non le cadmium, peut être défini sous la forme d'oxalate. Si le zinc est accompagné d'un peu de magnésium, l'acide oxalique précipite des cristaux mamelonnés informes; si, au contraire la quantité du magnésium est prépondérante, il se sépare un oxalate double bien cristallisé dont la forme (des tablettes hexagonales) diffère totalement des cristaux en forme de baguette de l'oxalate zincique. — Les solutions contenant parties égales de baryum et strontium, fournissent des cristaux mixtes d'un sulfate qui n'accusent que la présence du strontium. — Le tartrate calcique et le carbonate calcique donnent facilement de beaux cristaux des solutions qui ne contiennent point de baryum; en présence de ce dernier élément on ne peut distinguer dans les précipités pulvérulents et sphérolithiques ni l'un ni l'autre des sels nommés. — Le chlorure potassique provoque des changements de forme singuliers en agissant sur le chlorure plombique, le chlorure ammonique gâte entièrement la réaction où ce sel devrait prendre naissance. L'influence perturbatrice des sels ammoniques a été un objet de recherches dans plusieurs réactions; mais on connaît à peine cette influence de l'acide borique et des borates qui par exemple tend à faire disparaître entièrement les marques distinctives de plusieurs tartrates et oxalates.

Afin que les réactions soient faciles à observer — ce qui n'est pas non seulement dans l'intérêt de l'exactitude désirée, mais ce qui est encore désirable pour l'exécution rapide de la recherche — il est de rigueur que les cristaux caractéristiques ne soient pas si exigus qu'on est forcé de recourir à un grossissement de 400 ou 600 fois pour pouvoir les distinguer clairement. En tout cas il faut qu'ils ne soient pas dispersés en petit nombre parmi de grandes quantités de produits accessoires pulvérulents ou floconneux, comme par exemple les hexagones minimes du composé ZrO_2 , qu'on obtient, d'après le procédé de LÉVY et BOURGEOIS par la fusion avec le carbonate sodique en même temps qu'un grand excès d'une masse morcelée et pulvérulente qui s'impose à l'observation.

L'APPAREIL.

Tout microscope dont on peut faire varier le grossissement de 50 à 200 fois est propre aux recherches microchimiques. En outre il est désirable qu'on puisse disposer de prismes de Nicol et que l'arrangement du microscope permette la mesure des angles plans et des angles d'extinction. Par contre on peut se passer des systèmes de lentilles pour les observations à la lumière polarisée convergente aussi bien que des objectifs à immersion qui sont très incommodes aux opérations chimiques. Il faut surtout rejeter une disposition compliquée de la platine à coulisses et à vis; elle est impropre aux opérations chimiques et contribuerait à détériorer bientôt le microscope. Les arrangements pour chauffer sur la platine, très utiles dans les recherches biologiques et pétrographiques, sont d'un effet beaucoup trop lent pour les réactions microchimiques. Un point très important, c'est que la distance entre l'objet et la lentille soit aussi grande que possible; cette circonstance, en effet, permet d'orienter facilement et lestement l'objet préparé, d'ajouter des réactifs à action rapide et d'exécuter d'autres manipulations nécessaires; en outre elle diminue la chance de gâter la lentille inférieure de l'objectif.

Les observations microscopiques s'exécutent d'ordinaire avec de forts objectifs et de faibles oculaires; pour le cas spécial des recherches microchimiques on donnera la préférence à la combinaison de faibles objectifs et de forts oculaires. La plupart des observations dont je ferai mention plus tard, sont exécutées avec un objectif dont la lentille inférieure est à une distance de l'objet de 3 centimètres et donnant un grossissement de 35 à 50 fois selon la nature de l'oculaire, de sorte qu'on peut embrasser un plan circulaire de 3 m.m. de diamètre. Avec une distance si considérable de l'objet et de l'objectif on n'aura pas besoin dans la plupart des cas de préserver la lentille inférieure; il suffit de la rincer fréquemment et de l'essuyer avec précaution avec du papier à filtrer ou du linge propre et souple pour la conserver plusieurs années en bon état. Il est vrai que je voudrais bannir l'usage de l'hydrogène sulfuré hors du local où l'on s'occupe de recherches microchimiques et restreindre autant que possible l'usage du sulfhydrate ammonique, en ayant soin de l'éloigner aussitôt que possible. L'emploi des acides chlorhydrique et azotique qu'on applique d'ordinaire à un état dilué et en petite quantité, n'exige aucune précaution que quand on se sert d'objectifs plus forts; l'acide fluorhydrique et le fluorure ammonique, au contraire, sont plus à craindre, même si la distance de l'objet à la lentille est assez considérable. La méthode qui au premier abord semble acceptable, c'est de couvrir la goutte d'essai par une

plaque de verre et d'empêcher son contact avec le liquide en l'appuyant sur deux baguettes minces de verre ¹⁾). Cette manière d'agir cause quelque embarras et souvent ne mène pas au but. Il est, au contraire, toujours possible et praticable de couvrir la lentille inférieure de l'objectif. A cet effet on dépose une gouttelette d'eau ou de glycérine sur la lentille et on y adapte un verre couvreur rond ou une lamelle ronde de mica. Pour se procurer de pareilles lamelles on met une feuille mince de mica entièrement translucide sur un fond de carton; en pressant un perce-bouchon très aigu contre la feuille on y découpe des rondelles de la forme désirée. On peut encore se servir au besoin de fragments d'un verre couvreur; ceux-ci ont cependant le défaut de se déplacer ou de se détacher facilement. Il va sans dire qu'il faut rincer et essuyer soigneusement les lentilles qui ont été couvertes, avant de mettre de côté le microscope.

La mesure des cristaux microscopiques au moyen du micromètre peut servir à faciliter l'orientation; son application est si simple qu'un exercice préalable est superflu. Il en est tout autrement quand il s'agit de représenter des cristaux microscopiques. Celui qui a seulement pour but de se servir des réactions microchimiques comme d'un auxiliaire de l'analyse qualitative, n'aura pas lieu de s'occuper de ce sujet, mais pour une étude plus approfondie, des figures représentant des formations cristallines inconnues jusqu'ici sont d'une grande valeur comme moyen auxiliaire, surtout si l'on y ajoute une description des circonstances sous lesquelles ces formations ont pris naissance. L'appareil photographique ne peut pas remplacer le dessinateur, parce qu'il est très difficile d'obtenir une bonne représentation des cristaux incolores très réfringents et qu'en outre, à côté d'individus bien accomplis et bien situés, on reproduit avec la même netteté nombre de cristaux mal appropriés et encombrants. Du reste il est à recommander d'employer un appareil vertical pour la reproduction photographique des préparations microchimiques; il est vrai que la hauteur de l'appareil a plusieurs désavantages qu'on évite en employant une chambre horizontale, mais l'avantage que les préparations restent dans la même position, où il se trouvaient pendant le cours et l'observation de la réaction, décide la question.

Une camera lucida simple et facile à manier est un auxiliaire précieux pour ceux qui n'ont pas la pratique du dessin au microscope; elle est encore très utile à des observateurs plus exercés pour conserver sûrement et sans trop de

¹⁾ M. STRENG se sert de plaques assez grandes en verre mince, aux angles desquelles sont collés de petits morceaux de liège. Le nettoyage de pareilles plaques est désagréable à cause de leur fragilité. Là où je veux empêcher l'évaporation, j'emploie du verre plus massif, des morceaux quadratiques de porte-objet dont les angles sont arrondis à la lampe et en même temps quelque peu recourbés.

peine, pendant la reproduction de l'image microscopique, les justes proportions; mais elle ne sert à rien quand il s'agit d'ébaucher les ombres. Du reste il ne faut pas s'attendre à pouvoir reproduire exactement sans quelque exercice préalable les contours des objets à dessiner.

Des appareils d'éclairage compliqués sont superflus pour l'observation et la reproduction des réactions microchimiques; une bonne lampe pour le microscope peut être utile pour éclairer les objets de dessus, parce que pendant les jours sombres l'emploi d'une lampe ordinaire ne suffit pas à cet effet.

Un appareil microspectral peut quelquefois rendre des services importants (par exemple dans la recherche du didyme et de l'erbium) mais en général on s'en servira rarement, parce que l'orientation des objets est souvent une opération longue et fastidieuse.

Qu'on me permette d'ajouter encore quelques remarques concernant l'essai d'un microscope pour les opérations chimiques. On peut se procurer un excellent instrument à raison de 120 francs chez M. SEIBERT à WETZLAR, microscope à deux objectifs et deux oculaires (SEIBERT Objectifs I et IV, oculaires 1 et 3), à moins que l'on ne préfère un appareil plus dispendieux avec un appareil à produire la lumière polarisée et avec un goniomètre, coûtant environ 260 francs. Les composés qu'on choisira comme objets d'essai pour l'objectif le plus faible, seront le chloroplatinate potassique et le gypse, précipités d'une solution si diluée que la cristallisation ne commence qu'après l'espace d'une minute. Sous cette circonstance le grossissement le plus faible doit permettre de voir sans peine et distinctement après 5 minutes les octaèdres du chloroplatinate et les prismes obliques et les mâcles du gypse. En employant l'objectif le plus fort on pourra se servir du phosphate ammonico-magnésique précipité d'une solution chaude ammoniacale par le phosphate sodique à un état de dilution de 1 : 20000 ou du chlorure argentique cristallisé d'une solution ammoniacale d'une dilution de 1 : 2000.

En dehors du microscope il me faut faire mention des porte-objet, qui non seulement servent de fond dans les observations microscopiques mais fonctionnent encore, lors de la préparation de l'objet à examiner, comme tube d'essai et comme capsule à évaporer. Les plaques qui m'ont été fournies par M. SEIBERT à WETZLAR et par M. FUESS à Berlin, sont suffisamment minces pour ce but et d'une bonne trempe; ces plaques, bien traitées, peuvent supporter le chauffage jusqu'à 300° C. Il est vrai que de temps en temps on aura à craindre une cassure et c'est pourquoi on fera bien de se pourvoir d'une bonne provision de ces plaques et de faire les opérations microchimiques au-dessus d'un plateau en porcelaine en cas qu'il est important d'éviter des pertes.

Outre les plaques du format usité (78 : 26 m.m.) on aura encore besoin d'une petite provision de plaques plus courtes qu'on se prépare en coupant en deux les porte-objet en usage. On les emploie au lieu des verres oblongs quand on a souvent à exécuter des mesures d'angles, parce que ces derniers offrent le désavantage de heurter souvent contre le statif; en outre elles font le service d'appareil condensateur dans les sublimations. On fera bien d'arrondir les angles de ces porte-objet plus courts à la lampe et de les recourber de manière à leur donner une saillie de 1 m.m. environ. Arrangés de cette façon il pourront servir à couvrir des gouttes qu'on veut garantir contre la poussière et un dessèchement rapide, lorsqu'il s'agit de produire des cristallisations lentes.

Pour les réactions où il faut employer l'acide fluorhydrique, l'acide hydrofluosilicique ou le fluorure ammoniacal, les porte-objet doivent être munis d'un enduit de baume de Canada. Le procédé le plus simple et le plus court consiste à couvrir la plaque de baume en couche épaisse, à chauffer doucement et à faire dégoutter la masse liquide, puis à chauffer plus fortement dans une étuve ou sur une plaque en fer jusqu'à l'émission de vapeurs épaisses; on prolonge cette opération jusqu'à ce qu'une plaque d'essai refroidie ne soit plus rayée en y appliquant l'ongle. On prendra soin de ne pas trop prolonger le chauffage ni de pousser trop loin l'évaporation; au premier cas l'enduit jaunit, au second il se fendille pendant le refroidissement. En tout cas il n'est pas facile d'obtenir d'après cette méthode des surfaces planes sans rides ni gerçures. On obtient au contraire des enduits irréprochables en chauffant le baume sur le porte-objet jusqu'à ce qu'il devienne très fluide, d'étendre régulièrement le liquide sur la plaque et d'abandonner celui-ci à l'évaporation spontanée à la température de la chambre. En opérant de cette manière l'enduit ne se durcit parfaitement qu'après l'espace de deux mois; il faut même la durée d'une semaine pour le moins, si l'on maintient la plaque à une température de 50° C. On parvient plus vite au but avec du baume de Canada qu'on a chauffé dans une capsule plate jusqu'à un certain degré de dureté; on réduit le résidu en une poudre grossière et on la dissout dans l'éther ou le sulfure de carbone. On dilue la solution jusqu'à la consistance de l'huile d'olive et on la verse sur les plaques légèrement chauffées. On fait dégoutter l'excès de la solution et on abandonne les plaques à l'endurcissement spontané. Après dix minutes elles sont propres à l'usage. Ce procédé a plusieurs avantages, entre autres celui que l'évaporation peut être exécutée sans précaution particulière, parce qu'une dureté et une fragilité trop grandes sont aisément corrigées par l'addition d'un peu de baume frais et mou. D'un autre côté, il faut l'avouer, on a le désavantage que la solution dans l'éther, recommandée par M. STRENG, est encline à produire des couches,

troubles par de l'eau incluse et donnant lieu à l'infiltration de corps liquides; la solution dans le sulfure de carbone appliquée sur des plaques froides dans une atmosphère humide peut de même donner de tels enduits défectueux. Des couches de baume de Canada limpides et dûment endurcis supportent très bien le lavage et un nettoyage prudent; elles résistent assez longtemps à l'action des acides dilués, mais elles s'amollissent et se troublent bientôt sous l'influence de la solution de potasse et même de l'ammoniaque.

Pour l'évaporation avec l'acide fluorhydrique, la calcination et la fusion on fait usage de petites cuillères en platine, ayant un diamètre de 9—15 m.m.; on pourra aussi calciner et fondre de petites portions de matière à l'aide de fils de platine arrangés de la même manière que pour les essais au chalumeau. Le nettoyage des fils et des cuillères demande un soin minutieux; c'est pourquoi on préférera les cuillères à tige courte fabriquées d'un seul morceau de platine sans suture¹⁾.

Les lampes pour les opérations microchimiques doivent être construites de manière qu'on puisse réduire la flamme à un petit filet mince. Pour le chauffage et la concentration de petites gouttelettes, une flamme, ayant une hauteur de 1 c.m., est encore trop grande. Les lampes de Bunsen à conduit de gas double, donnant une petite flamme lumineuse quand on a fermé le robinet régulateur, sont d'un bon usage, pourvu que cette flamme soit assez petite. Dans la plupart des cas on sera obligé d'y remédier encore en comprimant légèrement le tuyau, d'où sort la petite flamme. — Il n'est pas bien possible d'amoindrir jusqu'au point nommé la flamme d'une lampe à esprit de vin; on réussit mieux en ajoutant 5 p. Ct. d'huile de térébentine à l'alcool. Une méthode plus recommandable est d'employer les huiles grasses pour combustible et de prendre pour mèche un seul gros fil de coton. Un bain-marie de petites dimensions, comme M. STRENG²⁾ l'a proposé, rend de bons services pour l'évaporation; du reste je préfère opérer avec une flamme nue aussi petite que possible.

Les compte-gouttes de commerce donnent des gouttes d'environ 0.05 C.C., beaucoup trop grosses pour les opérations dont il est question ici. Quand on veut atteindre une précision aussi grande que possible, on peut encore opérer avec des gouttelettes d'un milligramme, occupant sur le porte-objet une aire circulaire de 2 m.m. de diamètre. Les valeurs-limites de la sensibilité des

¹⁾ Pour un nettoyage rapide et solide il est recommandable d'empreindre les cuillères dans une bouillie épaisse de gypse; après l'endurcissement de cette masse on l'imprègne de vernis au gomme-laque, jusqu'à ce que la surface ait pris un lustre mat. Préparé de la sorte, le gypse ne s'écaille pas et ne produit pas de poussière.

²⁾ Anleitung zur Bestimmung der Minerale. Giessen. 1890. p. 64.

réactions que j'indiquerai plus loin, se rapportent aux gouttes du poids nommé d'un milligramme. Pour pouvoir manier aisément des quantités de liquides si petites on se sert de tubes capillaires qu'on se prépare en étirant un tube de verre à lumen faible. Ils ont l'avantage sur les pipettes que leur préparation coûte peu de temps, de sorte qu'on peut les remplacer chaque fois et se dispenser d'un nettoyage ennuyeux et précaire. Pour l'eau distillée je recommande une pipette courte, dont le bout inférieur est si effilé qu'elle donne des gouttelettes de 2—3 milligrammes quand on ferme le bout supérieur et qu'on applique une légère secousse avec la pointe sur le porte-objet.

Pour manier les réactifs on se sert de fils en platine d'une épaisseur de 0.5 m.m., attaché à une baguette de verre ou bien de fils de verre de la même dimension. Les crochets de fil de platine mince que j'ai recommandés auparavant offrent l'avantage qu'ils prennent toujours environ la même quantité de liquide quand ils sont dûment nettoyés, mais ils ont le défaut que le nettoyage complet n'est pas si facile que lorsqu'on se sert d'un fil plus fort et droit qu'on obtient tout à fait propre en quelques secondes en fourbissant, en rinçant et en chauffant au rouge la tige métallique.

Les entonnoirs à filtrer ne sont pas très appropriés aux opérations microchimiques, même si on les attache à la cloche de la machine pneumatique comme l'a recommandé M. ROSENBUSCH ¹⁾.

Le maniement de l'appareil est beaucoup trop embarrassant, on emploie des quantités trop grandes de liquide, même si les entonnoirs sont aussi petits que possible, et on est obligé de se garantir contre le rejaillissement du liquide sur le porte-objet. Le seul arrangement à filtrer pour les recherches microchimiques qui satisfait à toutes les exigences raisonnables, c'est celui qui a été décrit par M. STRENG ²⁾.

Il met le porte-objet chargé du liquide à filtrer (à une distance de la marge d'environ 5 m.m.) sur une boîte de carton retournée, dont les bords latéraux sont coupés en biais, de manière que le fond tourné en haut obtienne une légère inclinaison et il fait filtrer la liqueur sur un autre porte-objet voisin au moyen d'une bande de papier à filtrer, large de 2 m.m. La modification de ce procédé, communiquée par l'auteur, est encore plus sûre; elle consiste à couper la bande de papier à filtrer sous la forme d'un Y, à presser la bande mouillée d'eau sur la plaque, de sorte que la manche vienne en contact avec le second porte-objet et enfin à faire communication entre la goutte à filtrer et les dents

¹⁾ Mikroskopische Physiographie der Minerale. 1873 Bd. I. 109.

²⁾ STRENG, Anleitung zur Bestimmung der Minerale. p. 65.

de la fouchette de papier. — Les mesures données par M. STRENG à ses bandes de papier — 2 m.m. de largeur sur 25 m.m. de longueur — m'ont paru trop grandes. On peut très bien les réduire à 1 m.m. sur 10 m.m.; avec ces dimensions la filtration va encore assez vite, mais la liqueur qui est retenue entre la plaque et le papier est quatre fois plus petite. Il va sans dire que l'on peut diminuer considérablement la hauteur de la boîte et substituer aux mesures 10 et 12 m.m. celles de 5 et 7 m.m. En outre il vaut mieux prendre au lieu d'une boîte de carton un morceau de bois raboté obliquement ayant une longueur de 5 cm. La liqueur retenue entre le papier et le porte-objet est d'environ 5 mgr. au cas le plus favorable; on ne peut donc pas filtrer des gouttes de moins de 0.01 c.c. sans les diluer; c'est pourquoi l'on fera bien d'éviter autant que possible la filtration.

Pour isoler des cristaux définis d'une préparation de matière rocheuse, M. STRENG¹⁾ se sert d'une lame mince perforée de platine. On la colle au moyen de baume de Canada sur la couche de matière, de telle manière que le petit orifice se trouve au-dessus du cristal à dissoudre; on éloigne par l'alcool le baume qui s'est introduit dans l'orifice et on fait agir le dissolvant. Il est de rigueur que la lame soit très mince et que l'orifice n'ait pas de rebords, parce que en ce cas la diffusion du dissolvant est de beaucoup retardée. Remarquons à ce sujet qu'il est très difficile d'ajuster de petits cristaux sous le petit orifice et que cette méthode est précaire parce que, par la fusion du baume de Canada, l'orifice est souvent déplacé. C'est pourquoi on préférera couvrir la matière d'un enduit mince de baume et mettre à découvert le cristal en enlevant sous le microscope l'enduit au moyen d'une aiguille.

Quant aux autres ustensiles pour les analyses microchimiques, il me faut encore nommer une pincette à bouts de platine, une petite spatule en platine qu'on pourra remplacer au besoin par une lame étroite du même métal, un petit mortier en agate et des bandes de papier-parchemin ou de papier de chanvre pour couvrir les grains à broyer, enfin des bandes de papier à filtrer propre et exempt de poussière, servant à absorber de petites quantités de liquide, à nettoyer les fils de platine, etc.

¹⁾ STRENG, Anleit. zum Bestimm. d. Miner. p. 68, 69.

LES RÉACTIFS.

1. *Eau distillée.* On la conserve dans une petite fiole à jet et on la remplace fréquemment par de l'eau récemment distillée, parce qu'elle dissout à la longue des traces d'alcali et d'acide silicique, même si la fiole est en verre dur.

2. *Acide sulfurique.* Un mélange de volumes égaux d'acide concentré et d'eau.

3. *Acide azotique.* Un mélange de volumes égaux d'eau et d'acide d'un p. s. 1.4.

4. *Acide chlorhydrique.* L'acide qu'on emploie dans les analyses qualitatives ayant un p. s. de 1.12.

5. *Acide fluorhydrique.* L'embaras que cause la conservation et l'emploi de ce réactif mèneront dans la plupart des cas à donner la préférence au réactif suivant.

6. *Fluorure ammonique.* On s'assure de l'absence du silicium au moyen du chlorure sodique. (Voir la réaction pour déceler le sodium). On peut purifier le sel en le chauffant avec un peu d'ammoniaque, en le soumettant à une sublimation fractionnée et en rejetant le premier et le dernier quart du produit. On le conserve sous forme de poudre grossière dans des tubes d'ébonite. Additionné d'acide fort, il agit comme l'acide fluorhydrique mais moins énergiquement. Il faut surtout avoir soin de chauffer fortement après l'évaporation, afin d'éloigner complètement les sels ammoniacaux et afin d'éviter ainsi la chance de faire des conclusions erronées par rapport à la présence du potassium, du rubidium et du césium.

7. *Acide acétique.* On dilue l'acide glacial par 10—20 p. ct. d'eau; le mélange a la propriété de retarder quelques réactions.

8. *Acide oxalique.* On le conserve sous forme de petits cristaux ou de poudre. Ce réactif sert à précipiter plusieurs substances.

9. *Acide silicique.* On emploie la poudre fine qu'on obtient dans la préparation de l'acide hydrofluosilicique.

10 et 11. *Potasse et soude.* Il est préférable de conserver ces réactifs à l'état sec et de dissoudre de temps en temps de petites quantités dans 2 parties d'eau. Ce qui a été remarqué à propos de l'eau distillée est de même valable ici. En certains cas, p. e. quand il s'agit de déceler la présence du tantale et du niobium, on emploiera la soude au lieu de la potasse plus usitée.

12. *Ammoniaque.* La liqueur d'ammoniaque employée dans les laboratoires pour l'analyse qualitative.

13. *Magnésium.* Il suffit de se procurer la poudre de magnésium de commerce; on l'emploie dans la recherche du sélénium.

14. *Zinc*. Le zinc en poudre de commerce est trop chargé d'oxyde zincique pour notre but. On fait donc mieux de réduire en lames du zinc massif chauffé à 150°; on nettoie ces lames par le rabotage et en rejetant les bords rognés. En cas qu'on en ait besoin pour les réactions, on en sépare de petits copeaux par le couteau. Le zinc sert à la précipitation préalable de plusieurs métaux.

14, 15. *Azotate potassique* et *chlorate potassique* en petits cristaux.

16. *Peroxyde d'hydrogène*. Ce réactif est d'un fréquent usage pour les oxydations. Souvent on se sert aussi pour le même but du sel suivant.

17. *Azotite potassique*. On en fait usage dans les oxydations et pour la précipitation du cobalt, du nickel et du rhodium. Le réactif est employé en solution concentrée.

18. *Bicarbonate sodique* en poudre. Ce sel précipite le strontium, le calcium et le zinc d'une manière très caractéristique et sous ce rapport a des avantages sur le carbonate neutre. Si l'on a besoin de ce dernier sel (pour quelques décompositions par la voie sèche) on le prépare momentanément en chauffant un peu de bicarbonate.

19. *Carbonate ammonique*. Le sesquicarbonate de commerce en poudre grossière sert à précipiter le lithium et à dissoudre les carbonates et les oxalates béryllique, uranylique, thorique et yttrique.

20. *Chlorure potassique*. On peut employer le chlorure potassique comme réactif pour la recherche du platine, de l'étain et de l'antimoine; cependant le chlorure rubidique qu'on conserve et qu'on applique comme le sel potassique sous forme de petits cristaux, est de beaucoup préférable, parce que la sensibilité de la réaction est beaucoup plus grande.

21. *Chlorure césique*. Le chlorure césique appliqué comme je viens de le décrire produit la réaction avec une sensibilité encore plus grande que le chlorure rubidique; en outre ce sel et le sulfate acide H Cs S O_4 recommandé par M. STRENG, sont les meilleurs réactifs pour la recherche de l'aluminium. On les emploie en solution concentrée.

22. *Chlorure sodique en poudre*. Sert à la recherche du silicium et du titane.

23. *Chlorure ammonique* en poudre. Ce sel est appliqué dans la recherche du magnésium, du vanadium et des composés platineux; en outre il sert à la précipitation de l'argent et du mercure.

24. *Jodure potassique* (ou au lieu de ce sel l'*iodure sodique* moins hygroscopique). Réactif employé pour attester la présence du plomb, du thallium, du palladium, du mercure, de l'étain, de l'antimoine et du bismuth.

25. *Ferrocyanure potassique*. En dehors des colorations caractéristiques des sels ferriques et cuivriques le sel nommé produit des précipités cristallins dans les solutions des sels céreux, didymiques, barytiques et calciques.

27. *Fluosilicate ammonique* en poudre. On prépare ce sel en saturant l'acide hydrofluosilicique par le carbonate ammonique ou en chauffant une solution concentrée de fluorure ammonique avec de l'acide silicique en poudre tenu jusqu'à ce que le développement d'ammoniaque ait cessé. Dans les deux cas on évapore à siccité et l'on soumet le résidu à la sublimation. Le premier quart du produit peut contenir du fluorure ammonique. Le fluosilicate ammonique sert au lieu de l'acide hydrofluosilicique à la recherche du sodium et à la recherche et la séparation du baryum.

28. *Sulphate potassique* en poudre grossière. On l'emploie souvent pour séparer le zirconium, le cérium, le lanthane et le didyme et en mélange avec l'acide sulfurique pour la décomposition à une température élevée.

29. *Bichromate potassique*. Excellent réactif pour la recherche de l'argent et pour distinguer le baryum du strontium.

30. *Oxalate potassique* ou *ammonique* et

31. *Bioxalate potassique*, tous deux en poudre. Ces réactifs qui en plusieurs cas sont employés au lieu de l'acide oxalique, doivent être soumis à une épreuve spéciale afin de s'assurer de l'absence de sels doubles peu solubles qui se trouvent souvent dans l'oxalate potassique et qui pourraient donner lieu à des erreurs. A cet effet on transporte des cristaux de 2—3 m.m. dans une goutte d'eau et l'on observe à l'aide du microscope et à un grossissement de 50—80 fois, si la solution s'accomplit régulièrement ou si de petits cristaux nettement accusés se détachent et restent longtemps indissous. Dans ce dernier cas on fera bien de rejeter le sel. Une purification par recristallisation ne vaut pas la peine.

32. *Tartrate potassique* ou au lieu de ce sel *le tartrate potassico-sodique* bien cristallisé, l'un ou l'autre en poudre. Ce réactif précipite dans les solutions neutres ou acidulées par l'acide acétique, le calcium et le strontium sous forme de grand cristaux magnifiques.

33. *Acétate sodique* en petits cristaux. On l'emploie souvent pour mitiger l'action des acides forts libres; on peut le remplacer par l'acétate ammonique. Pour la précipitation de l'aluminium et du fer les formiates sont préférables aux acétates.

34. *Phosphate sodique* en poudre. Dans les solutions ammoniacales le magnésium est décelé par ce réactif avec une grande sensibilité; dans les solutions acides il sert à la précipitation du molybdène et du tungstène. On peut encore très bien se servir du sel de phosphore qu'on emploie dans les essais au chalumeau.

35. *Molybdate ammonique* en poudre. La solution dans l'acide azotique doit se dessécher par le chauffage en formant une pellicule blanche à grains très fins. Des grumeaux cristallins jaunes indiquent la présence du phosphore et du silicium pour lesquels le molybdate ammonique est un des réactifs les plus sensibles.

36. *Sulfate thalleux* en poudre. C'est un des réactifs les plus précieux pour l'analyse microchimique. Pour la recherche des halogènes Cl, Br et I et pour le platine, le sulfate thalleux donne les réactions les plus sensibles; il produit des composés caractéristiques avec le chlorure aurique et avec les acides du chrome, du molybdène et du tungstène, enfin avec le sulfate yttrique et les carbonates d'uranyle et de thorium.

37. *Chlorure barytique* en poudre fine. Le chlorure barytique peut servir à démontrer la présence du silicium, du fluorium, de l'étain et du titane. Son emploi dans les réactions microchimiques est beaucoup plus restreint que dans l'analyse qualitative ordinaire.

38. *Azotate strontique* en poudre. Réactif pour indiquer l'acide carbonique.

39. *Acétate calcique* en poudre grossière. Ce sel peut être employé pour la recherche de l'acide sulfurique. Remarquons en passant que les acétates strontique et barytique se conservent et s'appliquent de même très bien.

40. *Acétate magnésique* en solution concentrée. En quelques cas spéciaux ce réactif est appliqué dans le même but que les acétates sodique et ammonique; on l'emploie encore pour la recherche du sodium et de l'urane d'après M. STRENG et pour celle de l'acide phosphorique.

41. *Carbonate magnésique*. On l'emploie en quelques cas spéciaux pour neutraliser les acides.

42. *Chlorure aluminique*. En combinant ce réactif avec le chlorure césique on peut l'employer comme réactif très sensible et en même temps très caractéristique pour la recherche de l'acide sulfurique.

43. *Sulfate ou chlorure ferreux*. Ces sels ne sont employés que dans la recherche du cyanogène. On les prépare à chaque essai en dissolvant du fil de fer mince ou on se procure une petite provision de sel de MOHR.

44. *Sulfate cuivrique*. L'emploi du sulfate cuivrique se restreint à la recherche des sels platineux.

45. *Acétate plombique* en poudre grossière. Comme réactif pour déceler l'acide sulfurique ce composé surpasse, sur le point de la sensibilité, l'acétate calcique et la combinaison des chlorures aluminique et césique, mais il n'est pas si facile à appliquer que les réactifs nommés.

46. *Azotate bismuthique*. On se procure de l'azotate basique. La solution de ce sel dans l'acide sulfurique sert à démontrer en même temps la présence du potassium et du sodium.

47. *Chlorure stanneux*. On fait bien de préparer ce réactif chaque fois qu'on en a besoin en dissolvant une petite feuille d'étain dans l'acide chlorhydrique. Il sert exclusivement pour la recherche de l'or et du chlorure mercurique.

48. *Chlorure stannique*. Ce réactif, conservé en solution concentrée doit être exempt de chlorure metastannique, parce que ce dernier composé donne lieu à des réactions anormales. Le chlorure stannique modifie d'une manière très caractéristique la précipitation du baryum, du strontium et du calcium.

49. *Chlorure mercurique* en poudre. Le chlorure mercurique modifie les réactions de plusieurs métaux, appartenant au groupe du magnésium et se prête par là à une réaction propre à déceler le béryllium. Quand on y ajoute une solution de rhodanure potassique en quantité suffisante pour dissoudre le précipité de rhodanure mercurique formé au début, le mélange produit sert de réactif très caractéristique pour la recherche du cobalt. L'emploi du chlorure mercurique pour la recherche de l'étain et l'ammoniaque est assez connu.

50. *Azotate argentique* en poudre. Réactif propre presque exclusivement à la recherche des acides chromique et vanadique. Pour constater la présence du chlore, du brome et de l'iode, il le cède, quant à la sensibilité, aux sels platiniques.

51. *Azotate palladeux*. Cet excellent réactif pour trouver l'iode peut être remplacé dans l'analyse microchimique par l'amylum en poudre.

52. *Chlorure aurique* en solution de $\frac{1}{50}$. La réaction du chlorure aurique envers le chlorure stanneux est encore très utile dans l'analyse microchimique.

53. *Acide chloroplatinique* en solution légèrement acide ($\frac{1}{10}$). C'est le meilleur réactif pour démontrer la présence du potassium, du rubidium, du césium, du thallium et de l'ammonium. Il est de rigueur que, en évaporant sur le porte-objet, il ne se sépare point de cristaux octaédriques.

54. *Sulfate platinique* en solution de $\frac{1}{20}$. On le prépare à un degré de pureté suffisante en évaporant à diverses reprises l'acide chloroplatinique en solution avec l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'une goutte de la solution évaporée avec un peu de sulfate ou d'azotate potassique, ne produise plus sur le porte-objet que des cristaux prismatiques sans mélange avec des cristaux octaédriques. Le sulfate platinique mélangé avec le nitre ou avec le sulfate potassique est un réactif très caractéristique pour le chlore, le brome et l'iode; si, au lieu des sels potassiques, on emploie les sels correspondants du césium ou du thallium, le réactif surpasse tous les autres en sensibilité.