

TECHNIQUES D'ANALYSES QUALITATIVES P. PÉLISSON

Le document que vous allez lire n'est pas un scoop. Bien que n'ayant jamais été publié, il circulait sous le manteau depuis de nombreuses années...
...après ressaisie complète du texte, et avec l'accord de l'auteur, l'AFM a donc décidé d'assurer la diffusion de cet ouvrage indispensable.

En vous souhaitant de belles expériences de micro-chimie.

Eric Naud.



SOMMAIRE

Note de la rédaction	3	Métaux de troisième transition	
Introduction, considérations générales	4	- Cuivre	33
Caractérisation des éléments	10	- Argent	34
Métaux alcalins		- Or	34
- Lithium.....	12	- Zinc	35
- Sodium	13	- Cadmium.....	36
- Potassium	14	- Mercure	38
- Césium	14	Familles du bore et du carbone	
Métaux alcalino-terreux		- Bore	39
- Béryllium	15	- Aluminium	40
- Magnésium	16	- Thallium	41
- Calcium	16	- Carbone	42
- Strontium.....	17	- Silicium	42
- Baryum	17	- Étain	43
Métaux de première transition		- Plomb	44
- Titane	18	Familles de l'azote et de l'oxygène	
- Vanadium	19	- Azote.....	45
- Chrome	19	- Phosphore	46
- Manganèse	20	- Arsenic	46
- Zirconium	20	- Antimoine	47
- Niobium – Tantale	21	- Bismuth	48
- Tungstène	22	- Soufre	49
- Molybdène	22	- Sélénium	49
Terres rares		- Tellure	50
- Yttrium et terres yttriques	23	Halogènes	
- Lanthane.....	23	- Fluor	52
- Cérium.....	24	- Chlore	53
Métaux actinides		- Iode	53
- Thorium.....	25	Annexe I	
- Uranium	26	Détermination des éléments des groupes ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium, et platine dans les espèces minérales	54
Métaux de deuxième transition		Annexe II	
- Fer	27	Détermination des anions.....	57
- Cobalt	28	Annexe III	
- Nickel	29	Liste des produits et réactifs cités	60
- Ruthénium	30	Conclusion	61
- Palladium	30	Bibliographie succincte.....	62
- Osmium.....	31		
- Iridium.....	31		
- Platine.....	32		

Note de la rédaction

Le document que vous allez lire n'est pas un scoop. Bien que n'ayant jamais été publié, il circulait sous le manteau depuis de nombreuses années, la qualité des copies se dégradant au fil des ans. Sur la mienne, à peine deux tiers des pages étaient lisibles. L'ouvrage passait ainsi d'un amateur à l'autre sans même que le nom de l'auteur fut indiqué quelque part. Son titre était devenu simplement « Microchimie ».

Mis sur la piste d'un document semblant intéressant grâce au forum « Microminéral », je contactai l'auteur qui m'en fit parvenir très gentiment un exemplaire. Je constatai alors l'identité des deux ouvrages.

L'intérêt de ce travail était évident. L'auteur ne s'est pas contenté de lister quelques bêtes expériences de chimie, il les a toutes vérifiées, en variant les dosages, les températures, etc... Ce que vous lisez aujourd'hui est en fait une compilation des expériences les plus nettes, les plus parlantes, des ouvrages de Guillemain, Isakov, Alexeev, etc...

Après ressaisie complète du texte, et avec l'accord de l'auteur, l'AFM a donc décidé d'assurer la diffusion de cet ouvrage indispensable.

En vous souhaitant de belles expériences de micro-chimie,

Eric Naud

Introduction – Considérations générales

L'analyse qualitative se donne pour but l'identification des composants (ions) d'un mélange.

Les techniques élémentaires de l'analyse qualitative se subdivisent en techniques par voie sèche et par voie humide.

La voie sèche comprend les essais de coloration de flamme (applicables à un nombre très limité d'éléments) associés éventuellement à l'utilisation d'un petit spectroscope à prisme, la fabrication de « perles » de fondant (borax , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; sel de phosphore, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), dont la coloration peut nous renseigner sur la présence de certains éléments, les procédés de volatilisation, ou encore de sublimation d'enduits colorés. Citons enfin la méthode de broyage des réactifs à l'état solide, dite méthode Isakov.

Les réactions par voie humide sont plus fréquemment utilisées, elles sont aussi beaucoup plus fiables. Malheureusement, leur exécution est moins immédiate, exigeant l'utilisation d'un dispositif de chauffage et de produits chimiques dangereux. En voie humide, les réactions se traduisent par trois types de phénomènes : apparition ou disparition d'un précipité ou d'une coloration, dégagement d'un gaz.

Deux catégories de réactions sont couramment utilisées : la micro-analyse qualitative et les stilliréactions.

Les critères de choix d'une réaction applicable à la détermination en minéralogie sont les suivants :

- l'exécution doit être facile et rapide.
- le phénomène traduisant la réaction (formation d'un précipité, coloration de la solution) doit être caractéristique.
- il faut que la réaction soit spécifique.
- la réaction doit être sensible, mais sans excès.
- les réactifs utilisés doivent être stables, et faciles à se procurer.

Le problème le plus grave est celui posé par la spécificité : en analyse qualitative classique, on recourt à des techniques assez complexes de séparation, inutilisables ici.

Les anciens minéralogistes utilisaient essentiellement les techniques par voie sèche, mais celles-ci présentent de nombreux inconvénients : non spécificité des réactions, nécessité de prélever un volume important de matériel.

Soulignons cependant l'utilité de certains tests faciles qui simplifient grandement le processus de détermination : habitus des cristaux, clivages, éclat, couleur, toucher, densité, dureté, fusibilité, fluorescence, magnétisme, radioactivité, etc...

Les schémas de détermination fixes sont d'emploi malaisé et assez dangereux : l'observateur doit surtout être guidé par sa connaissance de la minéralogie et

l'examen de la paragenèse du minéral (d'autant plus si l'on débute l'examen du minéral par la recherche des anions).

Appareillage

L'appareillage a toujours été simplifié au maximum, en évitant, dans la majorité des cas, l'utilisation de verrerie spéciale.

Pour le prélèvement des minéraux, on utilise un détartreur ou une aiguille éventuellement humidifiés, des brucelles, une surface de frottement. La pulvérisation s'effectue en mortier d'agate ou de porcelaine, afin d'éviter les pertes.

Lorsque l'on travaille en voie liquide, l'attaque du minéral réduit en poudre se fera en coupelles (« verres de montre »), éventuellement après décomposition à l'aide de fondants sur fil de platine. Les dissolutions se font en général à chaud, la source de chaleur étant un bec bunsen ou une simple lampe à alcool, et la régulation se faisant au moyen d'une platine de Malassez (simple plaque métallique pliée en U).

Lorsqu'il est nécessaire de séparer un précipité d'une solution, on utilise une technique de microfiltration : le plus simple est de déposer dans la coupelle contenant la solution et le précipité un morceau d'ouate de cellulose, puis d'aspirer la solution absorbée dans l'ouate au moyen d'une micropipette (tube de verre étiré à la flamme).

Pour la conservation des réactifs, dont certains sont très corrosifs ou très toxiques, on utilise des flacons de verre munis (pour les solutions) d'une micropipette, ou des flacons en polymères pour les produits susceptibles de corroder le verre (fondants, etc...). Pour les réactifs solides, on utilisera une spatule ou des brucelles.

En microchimie, une loupe binoculaire (x 50) convient parfaitement.

En ce qui concerne les stilliréactions, on utilise un papier filtre sans cendre, de modèle courant.

Essais préliminaires

Il est toujours préférable de procéder à quelques tests élémentaires avant d'effectuer la détermination des ions présents par les réactions de l'analyse qualitative. Toutefois, ces tests ne peuvent suffire à caractériser un minéral : tout au plus peuvent-ils orienter la suite des investigations, et limiter ainsi le nombre d'essais à effectuer pour la recherche des ions présents.

Enumérons quelques-unes des méthodes utilisées :
* coloration d'une flamme

On trempe une esquille du minéral, fixée sur un fil de platine, dans l'acide chlorhydrique concentré et on l'expose à la flamme.

Les colorations suivantes peuvent s'observer :

Bleu azur :	Pb, Se	
Blanc sale :	As, Sb	
Vert-jaune :	Ba	
Jaune-orangé :	Na (invisible à travers un verre bleu)	
Orangé :	Ca	
Carmin :	Sr	} (visibles à travers un verre bleu)
Cramoisi :	Li	
Violet pâle :	K	

On observe d'abord les couleurs du sodium, potassium et lithium, beaucoup plus volatils, puis celles du calcium, du baryum et du strontium.

Citons aussi la coloration vert-jaune donnée à la flamme par les phosphates et les borates en présence d'acide sulfurique, ainsi que la coloration bleu azur donnée par les minéraux du cuivre, calcinés et imbibés d'acide chlorhydrique concentré (formation de chlorure de cuivre).

* Coloration des perles de fondant

Les perles sont constituées en décomposant un peu de minéral pulvérisé dans un fondant au moyen d'un fil de platine.

Le tableau ci-dessous donne à titre d'exemple quelques colorations obtenues avec des perles au borax.

Dans ces conditions, des tests de fluorescence peuvent être effectués, sur des perles de fluorure de sodium en flamme oxydante :

Cérium :	fluorescence rouge
Nickel, cobalt :	fluorescence bleue
Strontium :	fluorescence jaune
Tungstène :	fluorescence jaune
Uranium :	fluorescence jaune-vert vif
Thorium :	fluorescence bleu vif

* Essais de volatilisation - sublimation par chauffage en tube ouvert ou fermé

a) En tube fermé (tube à essai)

On introduit un peu de minéral pulvérisé dans le fond du tube que l'on expose à la flamme. Le chauffage s'effectue donc en conditions peu oxydantes.

Différents phénomènes peuvent s'observer : décrépitation, luminescence (gadolinite), phosphorescence (fluorite), fusion, dégagement d'eau (présence d'eau zéolitique ou adsorbée) ou d'anions OH^- , formation de sublimés dans la partie haute du tube si une substance volatile est présente. Ces sublimés peuvent présenter des aspects caractéristiques pour certains éléments :

- Soufre : rouge ou jaune à l'état liquide, jaune pâle à l'état solide

- Sulfure d'arsenic (As_2S_3) : rouge sombre à l'état liquide, jaune rougeâtre à l'état solide.

- Oxydure d'antimoine (Sb_2S_3) : noir à brun-rouge.

- Sulfure de mercure (HgS) : noir. Par chauffage avec Na_2CO_3 , si Hg^+ ou Hg^{2+} sont présents, on obtient un sublimé de gouttelettes de Hg^0 .

- Arsenic (As) : noir métallique.

b) En tube ouvert (tube de verre coudé)

Les phénomènes d'oxydation sont importants. Il peut y avoir dégagement gazeux ou formation de sublimés.

A titre d'exemple, les sublimés suivants pourront être observés :

- Oxyde d'arsenic (As_2O_3) : sublimé blanc.

- Oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) : sublimé jaune à chaud, blanc à froid. Ce sublimé se forme avec les sulfures et sulfoels d'antimoine.

- Oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) : sublimé blanc.

- Oxyde de tellure (TeO_2) : petits globules blanchâtres.

- Oxyde de sélénium (SeO_2) : sublimé blanc.

- Oxyde de molybdène (MoO_3) : sublimé jaune à chaud, blanc à froid.

Parfois, l'oxydation est insuffisante : des sublimés de soufre (jaune), de thioantimoniates (rouge), de thioarséniates (jaune), de sulfure de mercure (noir) peuvent se former.

Comme on le voit, l'interprétation de tels tests (et de méthodes analogues, comme la formation de sublimés sur charbon de bois, sur tablette de plâtre, etc...) est très hasardeuse, et ne peut bien évidemment se suffire à elle-même.

	Flamme oxydante		Flamme réductrice	
	A chaud	A froid	A chaud	A froid
Chrome	Jaune	Vert	Vert	Vert
Cobalt	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu
Fer	Jaune	Brun-vert	Vert bouteille	Vert bouteille
Manganèse	Violet	Violet à brun	Incolore	Incolore à rose
Nickel	Violet	Brun-rouge	Gris	Gris

Exemples de colorations obtenues avec des perles de borax

* Orsino C. Smith (1946) propose des schémas de reconnaissance des éléments dans les solutions par addition d'un réactif unique. Cette méthode n'est pas très fiable, mais exécutée comme essai préliminaire, elle peut orienter la suite des recherches en limitant le nombre d'éléments à investiguer.

Comme premier exemple, prenons l'addition d'eau oxygénée à la solution chlorhydrique du minéral :

- En présence de chrome, et après chauffage, la solution prendra une coloration bleue, puis verte.

- Avec le titane, une coloration jaune-orangé disparaît après addition de fluorure de sodium.

- Le vanadium, en solution nitrique, donne une coloration brun-rouge qui n'est pas détruite par le fluorure de sodium.

- Le niobium et le tantale ont un comportement peu caractéristique : lorsque l'on ajoute l'eau oxygénée et l'acide chlorhydrique aux précipités de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, et après un chauffage léger, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se dissout totalement, tandis que $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se dissout partiellement en donnant une solution jaune pâle.

A l'ébullition, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ réprecipitent.

- Traité par l'ammoniaque, le résidu d'évaporation d'une solution contenant du molybdène donne une solution rose. Si l'on évapore et que l'on traite par HNO_3 , HMoO_4 se forme : c'est un précipité de couleur jaune.

- L'uranium en solution chlorhydrique donne un précipité jaune d' UO_4 .

- Le nickel en solution ammoniacale donne un précipité vert de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Sur une solution chlorhydrique, on peut aussi essayer l'action du zinc métallique :

- Le titane donne une coloration violette, puis verte à la solution (après addition de fluorure de sodium).

- Le tungstène une coloration pourpre violacé à brune persistant après addition d'eau.

- Le niobium une coloration bleue à noire disparaissant par addition d'eau.

- Le tantale ne réagit pas.

- Le vanadium confère une coloration bleue, puis verdâtre, et enfin éventuellement violette.

- Le molybdène une coloration bleue, puis verdâtre, et enfin brune.

- Le ruthénium une coloration bleu azur, disparaissant quand Ru^0 précipite.

- L'uranium une coloration jaune verdâtre, et si l'on rajoute du zinc jusqu'à épuisement de l'acide, on observe un enduit jaune sur le zinc.

- Le sélénium donne un précipité rouge de Se^0 , puis un enduit rouge cuivre sur le zinc.

Enfin différents métaux peuvent former des enduits sur le zinc lorsque tout l'acide est éliminé :

Ag, Pb, Sn, Tl : dendrites à éclat métallique.

Sb, Bi, Cu, Te, Au, Pd : agrégats moussus.

Mn, Ni, Ru, Pt, Ir, V, U, Te, Se, Sb, Bi : enduits sans aspect caractéristique.

Hg donne des globules de Hg^0 .

* Identification des dégagements gazeux :

Le minéral pulvérisé est traité par l'acide chlorhydrique concentré. Divers dégagements gazeux peuvent se produire :

- CO_2 (en présence de carbonates) : le dégagement de CO_2 trouble une goutte suspendue de solution d'hydroxyde de baryum ($\text{Ba}(\text{OH})_2$).

- H_2S (sulfures) : bien reconnaissable à l'odeur. Par exposition d'un papier filtre imbibé d'une solution de sulfate de cadmium, une coloration jaune se développe.

- H_2Se (séléniures) : On expose au dégagement gazeux une goutte d'eau oxygénée à 3%. Un précipité rouge (Se^0) se forme si le sélénium est présent.

- H_2Te (tellurures) : dans les mêmes conditions, c'est un précipité noir qui se forme.

- AsH_3 et SbH_3 (arséniures, antimoniures) : sur la coupelle contenant la solution additionnée d'un fragment de zinc, on place un papier filtre imbibé de chlorure de mercure ($\text{Hg}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$). Une tache orangée à brune se forme si l'antimoine ou l'arsenic sont présents.

- HF (fluorures) : les vapeurs d'acide fluorhydrique dégagées dépolissent le verre par corrosion.

- HCl (chlorures) : on superpose deux coupelles, avec dans celle du bas la solution testée, et dans celle du haut une goutte de solution nitrique de nitrate d'argent. Un précipité blanc se forme.

- Br_2 (bromures) : en présence d'un oxydant (MnO_4^- ou ClO_3^-), Br_2 colore en brun l'amidon ou en rouge le papier à la fluorescéine.

- I_2 (iodures) : en présence d'un oxydant (MnO_4^- ou ClO_3^-), I_2 colore en bleu l'amidon.

La micro-analyse qualitative

La micro-analyse qualitative (microchimie) consiste en l'examen, à la loupe binoculaire, ou éventuellement au microscope, des résultats de l'addition d'un réactif déterminé à une solution de composition inconnue : un précipité cristallisé ou amorphe, une coloration de la solution peuvent apparaître.

Mise en solution du minéral

Le prélèvement effectué est divisé en trois parties : l'une sert à la recherche des anions, l'autre des cations, et la troisième sert de témoin.

Il est conseillé d'essayer de mettre le minéral en solution dans différents solvants, de force croissante :

- Eau : très peu de minéraux sont solubles de façon appréciable dans l'eau. Ce caractère est un indice sûr de la présence de certains ions : Cl^- , NO_3^- , borates.

- Acide nitrique dilué chaud, puis acide nitrique concentré chaud : si la dissociation a lieu, on évapore totalement la solution. L'examen du résidu d'évaporation peut nous renseigner sur la présence éventuelle de vanadium (auréole brun-rouge), ou de plomb (dendrites d'aspect caractéristique).

- Acide chlorhydrique concentré chaud : tous les carbonates font effervescence. Il peut y avoir formation de chlorures insolubles (Pb, Ag, Tl, Hg).

- Acide sulfurique concentré : de la solution formée, on peut précipiter trois cations en sulfate (Ca, Sr, Ba).

- Si le minéral est resté jusque-là insoluble, on peut se trouver en présence d'or, de minéraux du platine et éléments proches, de certains oxydes, de certains silicates, ou de niobotantalates. On pourra alors utiliser l'eau régale, et éventuellement des substances provoquant une décomposition par fusion, « opening-up », du minéral : NaOH, KOH, KHSO_4 , Na_2CO_3 , etc...

Les minéraux les plus stables peuvent être décomposés par fusion avec HI, ou un mélange de fluorure de sodium et d'acide sulfurique.

Application des réactifs

Les conditions d'application des réactifs doivent être parfaitement reproductibles. Le schéma d'exécution sera donc fixe et le plus simple possible.

En microchimie, l'examen de la préparation doit être effectué rapidement après l'addition des réactifs, un précipité plus tardif pouvant gêner l'observation, et l'aspect des cristaux variant parfois considérablement au cours du temps.

Citons quelques procédés classiques d'application des réactifs :

- Application du réactif sous forme de solution : cette technique est très utilisée en microchimie. La

goutte de solution est déposée sur une lamelle de verre ou une petite coupelle. On ajoute la goutte de réactif en solution au moyen d'une micropipette.. On peut aussi déposer une goutte de réactif et une goutte de solution côte à côte sur une lamelle de verre, le mélange s'effectuant en traçant un petit chenal de liquide entre les deux gouttes.

Enfin, lorsqu'on a besoin de ralentir la réaction (dans le cas où le composé formé est trop insoluble, ou si l'on veut prendre une photographie), on applique une lamelle de verre sur la solution testée déposée sur la lame. La lamelle est maintenue légèrement soulevée au moyen d'un fil de verre, l'autre extrémité de ce fil trempant dans la goutte de réactif déposée sur la lame. La formation des cristaux du précipité est très ralentie.

- Application du réactif sous forme solide :

On ajoute un grain du réactif solide à la solution testée. Au début de la réaction, on a évidemment un fort excès de réactif, ce qui est capital pour la formation de certains sels doubles.

Il vaut mieux introduire dans la solution plusieurs petits fragments de réactif plutôt qu'un seul grain, la réaction est beaucoup plus facile. Il faut par contre éviter d'utiliser une poudre, car alors, la dissolution du réactif serait trop rapide.

Deux phénomènes gênants peuvent se produire :

- Si la concentration en réactif est trop élevée autour du grain, le réactif peut alors reprécipiter, ceci pouvant entraîner de graves confusions.

- Si le produit de réaction obtenu est très insoluble, il peut former un enduit imperméable sur le grain de réactif, et ainsi arrêter la réaction.

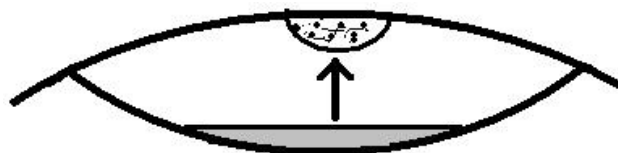
Caractérisation du gaz dégagé lors d'une réaction

La mise en évidence d'un dégagement gazeux faible peut se faire en incluant la poudre du minéral testé dans une goutte de gélatine, et en ajoutant ensuite le réactif en solution.

Deux procédés peuvent servir à identifier le gaz dégagé :

- Technique de la goutte suspendue :

Schéma

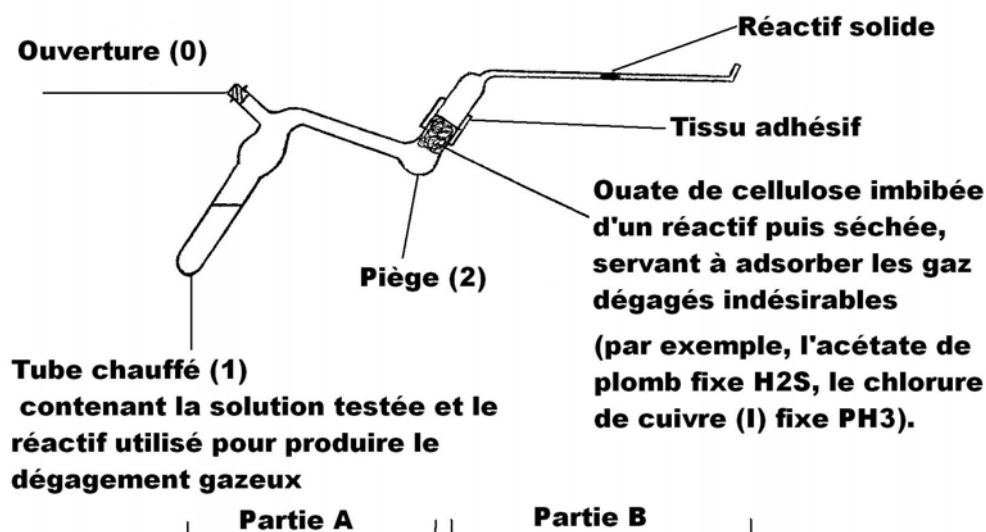


Le gaz dégagé vient se dissoudre dans la goutte de solution du réactif. On peut ainsi détecter sans difficulté des dégagements de CO_2 , Cl_2 , H_2S , etc...

-Appareil de Marsh :

Ce dispositif permet la détection de l'arsenic, de l'antimoine, du brome, de l'iode, etc...

schéma :



Le résultat du test

Si le test est positif, l'élément recherché est présent, à condition bien sûr qu'une impureté introduite accidentellement n'ait pas faussé le résultat. Il est parfois préférable de s'en assurer au moyen d'essais à blanc.

Certains procédés peuvent être très grossièrement quantitatifs, par exemple par estimation de l'intensité de la coloration prise par la solution à l'addition du réactif (fer dans les sphalérites, minéraux du cobalt, silicates, etc...).

Parfois, le précipité formé n'est pas reconnaissable. Plusieurs causes sont à envisager :

- Le réactif donne un précipité avec l'ion de signe opposé. Par exemple, le réactif de Montequi donne, avec l'ion I^- , un très fin précipité rouge corail de HgI_2 .

- Si la solution est trop concentrée, la formation du précipité est trop rapide : les cristallites, trop abondantes, sont gênées dans leur croissance, et leur habitus est anormal. On peut alors essayer de diluer la solution et recommencer l'essai.

- Un pH trop éloigné de la fourchette optimale de pH de la réaction peut empêcher la formation du précipité.

- Des interférences entre ions peuvent se produire pour un même réactif. La forme des cristallites du précipité sera alors modifiée, avec éventuellement une coloration anormale.

- Lorsque la concentration est trop élevée, il n'y a pas formation de cristaux nets, mais d'associations dendritiques généralement non caractéristiques. En outre, lorsque la concentration est élevée, la vitesse de croissance des cristaux est très rapide, ceux-ci sont très riches en défauts, et donc très réactifs, et parfois instables.

- Certains ions, ne précipitant pas normalement avec le réactif utilisé, peuvent, s'ils se trouvent en quantité trop forte, former des composés insolubles. De manière générale, sauf en ce qui concerne certains ions difficiles à mettre en évidence, on travaillera toujours sur des solutions faiblement concentrées.

- Enfin, des réactions peuvent se produire entre certains ions et réactifs qui ne sont pas encore connus comme susceptibles de réagir ainsi.

Il reste le problème des tests négatifs. L'échec d'un test ne signifie pas nécessairement l'absence de l'ion recherché. Différents cas peuvent se produire :

- La concentration de l'ion recherché est en dessous du seuil de détection.

- L'ion recherché est caché dans un complexe ou déjà immobilisé dans un composé insoluble.

- La formation du précipité est inhibée par un pH trop éloigné du pH optimal.

- Le précipité est remis en solution (excès de réactif, température trop élevée,...).

- Un ion interférant dans la réaction peut, en précipitant abondamment, cacher totalement le précipité formé par l'ion recherché.

- L'ion recherché peut avoir été perdu pendant la préparation de la solution (cas de l'osmium, etc...).

- Le réactif peut avoir été appliqué de façon inadéquate.

- Le précipité peut s'être formé, mais n'être pas reconnaissable.

- Enfin, si le minéral a été incomplètement mis en solution, le test échoue fréquemment, ou du moins ne donne pas un résultat caractéristique.

Lorsque le test est négatif ou douteux, il est intéressant d'utiliser plusieurs réactifs du même ion, et de tester la solution à différentes concentrations.

Sensibilité des réactions

Les réactions utilisées en microchimie ont généralement une bonne sensibilité. Soulignons cependant qu'en micro-analyse qualitative, une sensibilité trop élevée est un handicap : il y a risque de prendre l'ion présent sous forme d'impureté pour un constituant majeur du minéral examiné.

On utilise couramment la notion de limite de sensibilité définie comme la concentration pondérale de l'élément en solution telle que la réaction soit encore nette (C. Guillemin, 1953), ou parfois la quantité pondérale (exprimée en γ) minimale de l'élément détectable par la réaction considérée (V. Alexeev, 1980).

V. Alexeev utilise le terme « dilution limite » pour la concentration minimale de l'ion détectable, exprimée par 1/G, rapport de la masse de l'ion à la masse du solvant. A titre d'exemple :

- Mise en évidence du cuivre par l'ammoniaque : la solution se colore en bleu par formation de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 1/G est proche de 1/250.000.

- Mise en évidence du cuivre par $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$: un précipité brun de $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ se forme, 1/G avoisine 1/2.500.000.

Des artifices peuvent faciliter la détection d'ions en concentration trop faible : en mélangeant la solution aqueuse testée à un solvant organique non miscible à l'eau, le précipité se rassemble à la limite des deux liquides. On l'observe ainsi plus facilement. L'addition d'alcool éthylique abaisse la solubilité des précipités.

Si la concentration de la solution testée est insuffisante, on peut tenter de former un composé isomorphe de celui recherché, mais de solubilité plus faible.

Par exemple, considérons la réaction de mise en évidence du cuivre par le nitrite de potassium (KNO_2) et l'acétate de plomb en milieu acétique. Si le cuivre est présent, un nitrite triple de potassium, plomb et cuivre précipite en lamelles, cubes et prismes brun sombre. Si la concentration en cuivre est insuffisante, on pourra ajouter un sel de césium, car les nitrites de césium, cuivre et plomb sont moins solubles que ceux du potassium.

Spécificité des réactions

Les problèmes de spécificité sont les plus difficiles à résoudre en microchimie. En effet, beaucoup de réactions, décrites dans la littérature comme spécifiques d'un ion donné, se révèlent à l'essai parfaitement impropres, d'autant plus que dans bien des cas, plusieurs éléments à propriétés chimiques voisines se rassemblent dans le même minéral par remplacement.

Un certain nombre d'éléments ne possèdent pas encore de vraies réactions spécifiques : il est

nécessaire d'effectuer des séparations complexes pour identifier avec certitude l'élément (par exemple niobium et tantale en présence de tungstène, mélange de terres rares, lithium, etc...).

D'autres éléments n'ont pas encore reçu de réactions simples de mise en évidence vraiment caractéristiques et d'exécution facile (béryllium, cadmium, terres rares,...). A titre d'exemple, la recherche du cadmium dans les sphalérites semble impossible, même à forte concentration, le zinc masquant complètement le cadmium dans toutes les réactions citées dans la littérature.

Souvent, on essaiera d'éliminer les ions gênants en les précipitant de façon spécifique, lorsque c'est possible, et en microfiltrant, ou bien par complexation.

Conditions de reproductibilité

Beaucoup de facteurs interviennent dans le déroulement des réactions. Citons :

- Le pH : certains précipités deviennent solubles lorsque le pH est trop élevé ou trop bas. En général, on peut cependant se contenter d'un créneau de pH large.

- La température : en général, on effectue les réactions à froid, car la solubilité augmente avec la température.

- La concentration de l'ion testé doit être faible, sauf dans le cas de quelques ions difficiles à mettre en évidence. Il faut alors concentrer par évaporation.

Les conditions de reproductibilité doivent être les moins strictes possibles, ceci dans une optique de simplification des tests. On est ainsi conduit à éliminer nombre de réactions proposées dans la littérature, et qui se révèlent à l'essai très difficiles à reproduire.

Ordre d'exécution des réactions

V. Alexeev (1980) pense qu'il est préférable de déterminer les cations avant les anions. En effet, au cours de la recherche des cations, on obtient des informations sur la présence de tel ou tel anion : un minéral ne contenant pas Cr^{3+} ne peut pas être un chromate...

D'autre part, lorsque l'on dissout le minéral, on est renseigné sur la présence de S^{2-} (dégagement de H_2S , formation de globules de soufre), de CO_3^{2-} (dégagement de CO_2), etc...

La solubilité donne aussi des indications sur la présence des anions : par exemple dans le cas d'un minéral soluble dans l'eau, le choix des anions probables est limité.

Si l'on recherche Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , et que le minéral se dissout dans HCl dilué, SO_4^{2-} est absent.

En réalité, il semble bien que la meilleure méthode soit la détermination préliminaire des anions présents. Cette façon de procéder est bien plus efficace pour la détermination des espèces minérales : on commence par caractériser l'anion, puis en se guidant avec la paragenèse du minéral, on détermine le cation.

Réactions à l'état solide

(méthode de broyage des poudres – Isakov – 1955)

Les réactions se font à l'état solide, la substance analysée et le réactif sont broyés ensemble à l'air.

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- On n'a pas à dissoudre les minéraux. Par contre, il faut souvent les broyer avec un mélange décomposant (mélange chloronitraté 1 partie NH_4Cl – 2,5 parties NH_4NO_3).

- L'exécution des tests est facile et rapide.

- Le matériel utilisé est très réduit.

- Les réactifs et prélèvements minéraux n'interviennent qu'en quantités minimales.

Malheureusement, à l'essai, on s'aperçoit que beaucoup des méthodes proposées par Isakov ne sont pas aussi spécifiques qu'il le pensait.

Cette catégorie de réactions à l'état solide n'est pas très connue, et l'existence de ce type de phénomènes a même longtemps été niée. Pourtant, certaines réactions simples montrent bien la facilité avec laquelle les réactifs interagissent par simple broyage. A titre d'exemple, lorsque l'on broie un silicate nickélifère (garniérite) avec de la diméthylglyoxime à l'état solide, on voit aussitôt apparaître une coloration rougeâtre due à la formation d'un diméthylglyoximate de nickel.

Puisque les réactifs sont à l'état solide, la concentration est maximale : il suffit donc qu'un nombre minime de particules du minéral et du réactif interagissent. Moins il y a de substance testée, plus nette sera la réaction.

Entre les substances solides, les réactions obtenues sont irréversibles. Les produits formés ne sont pas détruits par le broyage ultérieur. Les réactions sont facilitées par l'incorporation d'eau atmosphérique pendant le broyage.

Examinons les facteurs optimisant les réactions par broyage (d'après Isakov, 1955) :

1) La structure ionique du composé :

Les substances ayant une structure ionique réagissent beaucoup mieux par broyage que les composés non ioniques. Les produits formés par réaction présentent le réseau cristallin le plus stable énergétiquement.

A titre d'exemple, si l'on broie CuO (ténorite) avec $\text{K}_4\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$, on n'obtient pas $\text{Cu}_2\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$ brun rouge. Si l'on broie d'abord CuO avec KHSO_4 , puis avec $\text{K}_4\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$, la teinte rouge de $\text{Cu}_2\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$ apparaît.

En effet, CuO , non ionique, a été transformé en CuSO_4 , qui, lui, réagit avec $\text{K}_4\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$.

2) Le broyage :

Les réactions se déroulent sur les surfaces de contact des grains (ces zones perturbées sont très réactives, et le broyage augmente ces surfaces, en

même temps que la surface spécifique. Le broyage augmente aussi le nombre d'arêtes et de sommets, qui sont des zones fortement réactives.

Le broyage se traduit par des contraintes, des déformations mécaniques, d'où apparition de dislocations, et donc d'une réactivité accrue (les zones d'émergence des dislocations en surface sont très réactives). Ces contraintes se relaxent par formation de fractures, et peut-être partiellement par fluage, puisque la température augmente au broyage.

Isakov remarque qu'après un simple broyage manuel d'une vingtaine de minutes d'une érythrite, la poudre obtenue donne un diagramme de diffraction X correspondant à un produit amorphe.

3) Wells (1948) a montré qu'un simple broyage peut faire atteindre la température de fusion à la surface des particules.

L'augmentation de la température accroît la mobilité des atomes de la couche superficielle. Frenkel (1946) assimile même cette couche à un gaz adsorbé.

4) Humidité de l'air :

Les réactifs réagissent mieux en solution, cependant, l'humidité de l'air suffit pendant le broyage : l'eau atmosphérique est incorporée à la poudre, l'eau de structure ou absorbée est dégagée pendant la destruction du minéral. Une micro-pellicule d'eau se forme sur les particules, et facilite la réaction.

Citons par exemple la réaction à l'état solide :

$\text{CaO} + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{CaSiO}_3$, qui montre bien le rôle de l'eau dans ce type de processus : la vitesse de réaction augmente en présence d'eau.

En outre, lorsque la taille des particules décroît par broyage, leur solubilité dans l'eau augmente.

L'eau inhibe cependant quelques réactions : ainsi dans la réaction de caractérisation de l'antimoine par le rouge Soudan III, par exemple, les composés bleus formés sont détruits par hydrolyse.

On peut admettre qu'à l'interface des grains se déroule le mécanisme suivant :

- Réaction à l'interface des grains (la réaction s'effectue probablement dans la pellicule d'eau sur les grains : cette pellicule provoque la formation d'hydrates et met en solution le solide).

- Germination du produit de la réaction.

- Formation d'une couche de produit de réaction : cette couche est évidemment très abîmée par le broyage, ce qui permet à la réaction de se poursuivre.

Sensibilité des réactions proposées :

La sensibilité est généralement très élevée. A titre d'exemple, pour la détection du nickel par la diméthylglyoxime, la limite de concentration avoisine les 1/25.000.

Stilliréactions

Cette catégorie de réactions utilise les changements de coloration de réactifs ou l'apparition d'un précipité coloré sur un support adsorbant (papier filtre, etc...). Ces réactions sont favorisées par les propriétés capillaires de la cellulose (absorption et migration des ions). Par contre, la grande surface développée, si elle favorise la réaction, favorise aussi l'oxydation du réactif. La sensibilité de ce genre de techniques est plus élevée que pour les réactions équivalentes effectuées en solution.

En outre, ce type de réactions, encore malheureusement peu étudié, présente certainement moins de risques d'interférences entre ions : le principe utilisé se rapproche des techniques de séparation chromatographique liquide.

Exemple de réaction

Recherche de Ni^{2+} en présence de Fe^{2+} et Cu^{2+} :

Ni^{2+} donne, avec la diméthylglyoxime, en milieu ammoniacal, un précipité « framboise ». Or, Fe^{2+} donne avec ce réactif un complexe rouge.

Fe^{3+} (résultant de l'oxydation de Fe^{2+}) donne, en milieu ammoniacal, un précipité d'hydroxydes ocre.

Cu^{2+} , enfin, provoque l'apparition d'une coloration brun-rosé avec la diméthylglyoxime, et bleue avec l'ammoniaque.

Pour séparer Ni^{2+} de ces ions gênants, on dépose sur papier filtre une solution de HNa_2PO_4 , puis de la solution étudiée.

Les phosphates précipitent dans un ordre déterminé selon leur solubilité. $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, le plus soluble, précipite le dernier, en périphérie de la tache.

Ni^{2+} se trouve ainsi séparé des ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et Cu^{2+} , avec la diméthylglyoxime, et donne un anneau rosé en périphérie de la tache.

Autre exemple :

Recherche de Bi^{3+} en présence de plomb :

Il faut tout d'abord éliminer le fer par précipitation avec l'ammoniaque, et l'antimoine par réduction en antimoine métallique (voir chapitre « antimoine »).

Sur une lamelle en verre, on dépose une goutte de la solution étudiée, puis une goutte de solution d'iodure de potassium en excès.

En présence de Bi^{3+} , la solution prend une coloration jaune orangé par formation de $\text{K}[\text{BiI}_4]$ hydrosoluble.

Pb^{2+} donne un précipité de PbI_2 jaune d'or ; si l'on sépare la solution du précipité en déposant un morceau d'ouate de cellulose sur la solution et en micropipettant à travers la cellulose, on peut alors « voir » Bi^{3+} en présence de Pb^{2+} .

MÉTAUX ALCALINS

LITHIUM

*** Mise en évidence par coloration de la flamme**

Principe :

On utilise la propriété du lithium de donner, si la température est suffisante (utilisation d'un chalumeau), une coloration rouge carmoisi à la flamme.

Exécution :

On introduit une fine esquille du minéral, imbibée d'acide chlorhydrique concentré, au contact de la pointe du cône bleu de la flamme : en présence de lithium, une coloration cramoisie, souvent fugitive, se développe.

Remarques :

* La coloration donnée à la flamme par le strontium est très proche de celle donnée par le lithium.

L'incertitude peut cependant être levée : si l'on mélange la poudre du minéral avec BaCl_2 , la coloration verte du baryum masque le rouge du strontium, pas celui du lithium.

* Si le sodium est présent, la coloration jaune qu'il fournit est prédominante, mais l'examen peut être effectué au travers d'un verre au cobalt peu épais : la coloration due au sodium disparaît, celle du lithium demeure.

* La méthode idéale d'examen reste évidemment l'utilisation d'un petit spectroscope à prisme : le lithium donne une raie rouge à $670,8 \mu$, le sodium une raie jaune à $589,3 \mu$, le potassium une raie rouge à $768,2 \mu$ et une violette à $404,5 \mu$, le rubidium une raie rouge à 781μ et une violette à 421μ , le césium une raie bleue à 458μ , et enfin le strontium donne une raie bleue à $460,8 \mu$ et une raie bleu-violet à $421,6 \mu$.

*** Mise en évidence par l'acide perchlorique**

(d'après C. J. Van Nieuwenburg et G. Vitenbrock, in *Analytica Chimica Acta*, Vol. 3, 1949)

Exécution :

Le minéral est attaqué par HCl concentré, de façon à former un chlorure de lithium. On dépose une goutte d'alcool benzylique sur le résidu de chlorures, on chauffe, on laisse refroidir et décanter. On filtre le liquide obtenu, on l'évapore. Sur le résidu, on dépose une goutte d'acide perchlorique en solution à 5%.

On chauffe alors doucement jusqu'au début de la cristallisation. En présence de lithium, se forment des

aiguilles hexagonales très allongées (plusieurs mm), très biréfringentes, à extinction parallèle.

Si la teneur en lithium est faible, les aiguilles, de taille plus modeste, se groupent en éventail.

Remarques :

* Le potassium et le rubidium forment de petites aiguilles, associées en groupements « plumeux », non réfringentes.

* Le sodium forme des aiguilles à extrémités pointues, non réfringentes, de même que le baryum et le strontium.

* Le magnésium forme des aiguilles ramifiées ; il peut être aisément séparé en le précipitant par KOH . On effectue ensuite le test du lithium sur le liquide microfiltré.

* En conclusion, ce test, d'interprétation beaucoup trop délicate, ne peut être couramment utilisé pour la recherche du lithium.

*** Mise en évidence par le phosphate disodique ($\text{HNa}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)**

(d'après Chamot et Mason, 1955)

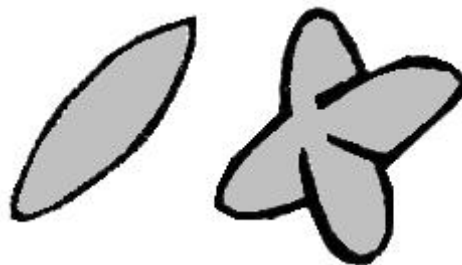
Exécution :

La solution testée doit être neutre ou faiblement alcaline (l'alcalinité doit être obtenue par addition de soude et non d'ammoniaque).

On chauffe ensuite assez fortement après avoir ajouté un cristal de phosphate disodique.

En présence de lithium, il se forme un précipité blanc granuleux ($\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ; la forme des cristallites n'est observable qu'à fort grossissement ($\times 200$).

L'aspect est très caractéristique.



Grossissement : environ $\times 200$
(d'après Chamot et Mason, 1955)

Dans les conditions précitées, plusieurs éléments donnent un précipité : lithium, mais aussi magnésium, fer et manganèse. Le sodium et le potassium n'en

donnent pas. Différents auteurs proposent diverses méthodes de séparation : extraction du lithium d'un résidu de chlorures par l'acétone, des alcools, etc..., précipitation du fer, de l'aluminium ou du manganèse par l'ammoniaque, microfiltration et évaporation de la solution avec de la soude pour éliminer NH_4^+ , le résidu étant testé pour le lithium.

L'expérience montre que ces procédés sont très imparfaits, et que l'on ne peut jamais être sûr d'avoir réalisé une bonne séparation du lithium.

*** Mise en évidence par attaque des verres sodiques** (d'après Feigl et Anger, 1972)

Principe :

On utilise une réaction d'interface entre un solide en grand excès (verre silicaté sodique) et un produit en fusion. Ce type de réaction est appelé cryptofusion. Dans certaines conditions, cette réaction d'interaction correspond à un échange d'atomes de sodium contre des atomes de lithium.

Il doit évidemment y avoir neutralité électrique dans le processus de remplacement.

L'échange d'ions se traduit macroscopiquement par l'apparition d'une tache dépolie sur le verre, l'examen microscopique montrant la formation d'un réseau de microfissures (grossissement $\times 50$). Ces microfissures sont générées par des contraintes issues de la contraction du réseau accompagnant le

remplacement des ions Na^+ par des cations de taille inférieure (l'initiation de ces microfissures est probablement liée à la présence de systèmes de fissures de Griffith).

Exécution :

On évapore une goutte de solution nitrique du minéral sur une lame de verre (lamelle porte-objet de microscopie), et l'on porte à fusion le résidu de nitrates. On refroidit la lame, et on lave.

Si le lithium est présent, on peut observer une tache dépolie blanche sur la surface du verre.

La réaction est très sensible (limite de dilution : 1/50.000).

Interférences éventuelles :

Cette méthode a été expérimentée sur plusieurs cations : Na^+ et K^+ (rayon ionique 1,33 supérieur à celui du sodium : 0,97) n'ont pas réagi.

Acloque, Leclerc et Ehrmann (1960) ont montré que le bisulfate d'ammonium réagissait positivement.

Un essai réalisé avec du nitrate de magnésium a fourni une réponse positive : l'état ionique étant +2, il est possible que le magnésium (rayon ionique : 0,67) se soit substitué à du calcium (rayon ionique : 0,99) présent dans le verre. Il est donc indispensable d'utiliser pour ce test un verre silicaté purement sodique.

SODIUM

*** Mise en évidence par coloration d'une flamme**

Exécution :

Sur un fil de platine, on recueille une goutte du minéral en solution chlorhydrique, et on la place dans la flamme oxydante. La couleur jaune un peu orangé très intense est caractéristique de la présence du sodium (elle masque souvent les autres colorations).

Il est nécessaire auparavant de faire un essai à blanc, les risques de pollution du matériel étant très grands.

Remarque :

Par cette méthode, le sodium est très facile à mettre en évidence dans les silicates.

POTASSIUM

* Mise en évidence du potassium par coloration de la flamme

Exécution :

On utilise la coloration de la flamme par le potassium en violet clair : le minéral pulvérisé, imbibé de HCl concentré, est exposé à la flamme du chalumeau. On examine la coloration à travers un verre bleu pour éliminer la coloration due au sodium.

* Mise en évidence du potassium dans les silicates

Il faut fondre la poudre du minéral avec un volume égal de gypse. La coloration mauve est alors visible à travers le verre bleu.

Remarque :

On peut ainsi mettre le potassium en évidence dans des feldspaths potassiques, dans des micas...

* Mise en évidence du potassium par l'acide chloroplatinique

Principe :

Une solution d'un sel de potassium, en présence de H_2PtCl_6 en solution suffisamment concentrée, précipite K_2PtCl_6 sous forme de cristaux octaédriques ou dérivés de l'octaèdre (l'aspect est similaire à celui des cristaux d'alun de césium obtenus dans le test de

l'aluminium). Ces cristaux sont jaunâtres, très brillants, et des formes pseudo-orthorhombiques peuvent apparaître (l'examen en lumière polarisée analysée montre l'appartenance au système cubique). Si la solution est trop concentrée en potassium, des dendrites se forment.

Exécution :

La solution d'attaque est évaporée, le résidu est repris dans l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique (une goutte de HCl 1/20 pour 2 ou 3 gouttes d'eau).

On ajoute alors un petit grain de H_2PtCl_6 à la solution.

Remarques :

* Dans ces conditions, seul l'ion NH_4^+ donne un précipité analogue : si NH_4^+ est présent, on peut l'éliminer en faisant bouillir la solution avec de la soude, et NH_3 se dégage alors. Il est nécessaire de faire un test blanc sur la soude pour s'assurer de l'absence de K^+ . On redissout ensuite le résidu d'évaporation dans l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique.

* Si le sodium, le lithium, le magnésium sont présents dans la solution, celle-ci doit être suffisamment concentrée.

CESIUM

* Caractérisation par le ferricyanide de potassium et l'acétate de plomb

(d'après Chamot et Mason, 1953)

Obtention du réactif :

Mélanger en proportions égales deux solutions fortement saturées de ferricyanide de potassium et d'acétate de plomb.

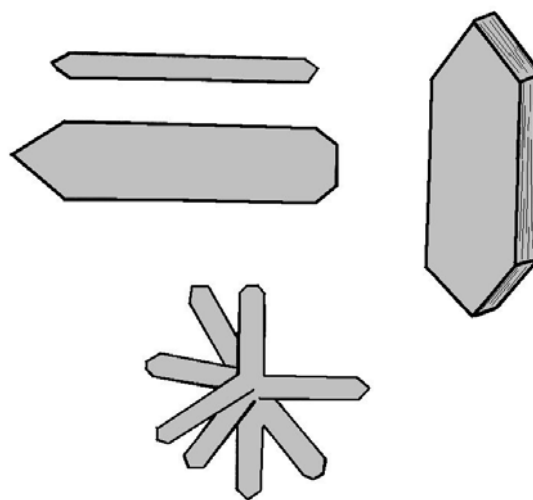
Exécution :

Ajouter une goutte de réactif à la solution neutre ou faiblement acide (évaporer doucement en cas d'excès d'acide) : le milieu doit être nitrique obligatoirement.

En présence de césium (et si la solution est suffisamment concentrée), un précipité cristallin se forme.

En premier, on voit apparaître de fines lamelles jaunes, puis elles se transforment en lamelles carrées et rectangulaires orangées, puis brun rougeâtre, parfois en agrégats foliacés. Si la solution est trop diluée, les cristaux ne se forment qu'en fin d'évaporation.

Aspect des cristallites composant le précipité :



La taille des agrégats cristallins avoisine 0,2 mm.

Le précipité formé est probablement $\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (Wenger et Gutzeit, 1953). Il est soluble dans l'eau chaude.

Cette réaction semble parfaitement spécifique (le rubidium, notamment, ne réagit pas).

MÉTAUX ALCALINOTERREUX

BERYLLIUM

Le béryllium est essentiellement exprimé sous forme de silicates : béryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), bertrandite ($\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$), gadolinite ($\text{Y}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$), phénacite (Be_2SiO_4), tugtupite ($\text{Na}_4\text{AlBeSi}_4\text{O}_{12}\text{Cl}$) et de phosphates : béryllonite (NaBePO_4), herdérîte ($\text{CaBe}(\text{PO}_4)\text{F}$).

Citons aussi le chrysobéryl (BeAl_2O_4) et la helvite ($\text{Mn}^{4+}_4\text{Be}_3(\text{SiO}_4)_3\text{S}$).

Rappelons qu'il existe un véritable « compteur Geiger » pour le béryllium, le « béryllomètre », dont l'utilisation sur le terrain a permis la mise en évidence des considérables réserves existant dans le secteur d'Echassières (Allier), sous forme de herdérîte.

Il n'existe malheureusement pas de procédé d'analyse qualitative par réactions chimiques, permettant de mettre en évidence le béryllium de façon spécifique dans ces minéraux.

Nombre de méthodes sont proposées dans la Littérature, mais à l'essai, ces méthodes se révèlent non spécifiques, ou pratiquement non reproductibles.

Examinons quelques-unes d'entre elles :

*** Mise en évidence par la quinalizarine**

(Spector et Brown, d'après L. Burnol, 1968).

Exécution :

Le minéral est décomposé par fusion. Le produit obtenu est dissout dans l'acide chlorhydrique dilué, et la solution est évaporée. Le résidu repris dans l'eau, on ajoute un peu de soude pour alcaliniser légèrement, puis une goutte de solution de quinalizarine dans l'acétone à 0,01%.

La solution, servant de « blanc », a une coloration violacée.

Le béryllium lui donne une coloration bleutée.

L'aluminium et le zinc des colorations mauve à violacé.

Le vanadium, une coloration pourpre pâle à violet.

Le chrome, une coloration pourpre à bleuté.

L'uranium, un précipité jaune sale.

Vu le nombre d'éléments réagissant, et la ressemblance entre les colorations obtenues, ce test paraît inutilisable pour la recherche du béryllium.

*** Mise en évidence par l'acétylacétone**

(d'après C. Guillemin, 1953)

Exécution :

Le minéral pulvérisé est fondu dans un mélange 4/5 carbonate de sodium, et 1/5 nitrate de potassium. Le produit de fusion est repris dans HCl concentré, puis HCl 1/5. La solution est asséchée, le résidu repris dans l'eau (solution concentrée), à laquelle on ajoute ensuite 1 goutte d'ammoniaque diluée et une goutte d'acétylacétone.

Une floculation blanchâtre apparaît assez brièvement, puis un précipité de cristaux à aspect de « marches d'escalier, ou des lamelles hexagonales, carrées, losangiques, incolores » (d'après P. E. Wenger et D. Monnier, 1955) (formation d'acétylacétonate de béryllium).

J'ai effectué ce test sur différents minéraux du béryllium, sans jamais pouvoir obtenir la réaction caractéristique décrite. Ce test trop peu reproductible, ne semble pas non plus très utilisable.

*** Mise en évidence par le para-nitrobenzénazo-orcinol** (d'après P. E. Wenger et D. Monnier, 1955)

Principe :

Le para-nitrobenzénazo-orcinol donne avec le béryllium en milieu légèrement acide, un composé de couleur orangée.

Exécution :

L'essai est effectué sur support adsorbant. La solution à tester (chlorhydrique 1/5) est déposée sur du papier filtre. On ajoute une goutte de la solution du réactif à 0,025% dans la solution concentrée, puis une goutte de solution concentrée de soude.

Une tache orangée à rouge vineux se forme si le béryllium est présent. La réaction s'effectue assez facilement (à blanc, la coloration est jaune pâle), mais la méthode n'est pas très spécifique : Cu^{2+} et Zn^{2+} donnent une coloration orangée, Co^{2+} rouge brun. Mn^{2+} gêne aussi, Ag^+ , Hg^+ , Mn^{2+} , Pb^{2+} et Ni^{2+} donnent des précipités bruns.

*** Mise en évidence par la diphénylcarbazine**
(d'après Chamot et Mason, 1953)

Exécution :

Une petite quantité de diphénylcarbazine est dissoute dans l'alcool (la solution alcoolique à 1%, utilisée pour la détection du chrome, peut être employée ici). On ajoute un peu de soude et d'eau distillée à la solution. Une goutte du réactif ainsi préparé est ajoutée à une goutte de la solution aqueuse.

Le béryllium donne un précipité d'apparence amorphe, puis des cristallites aciculaires groupés en « oursins », en sphérulites brun sombre à pourpre.

La réaction n'est cependant pas du tout spécifique :

l'aluminium (Al^{3+}) donne exactement le même type de précipité (sphérulites brunes formées d'aiguilles radiées), le magnésium donne un abondant précipité « amorphe » rosâtre, le calcium un précipité « amorphe » brun, le strontium un précipité granuleux, puis un précipité dendritique ou moussu, des cristaux fusiformes, et le baryum un précipité dendritique moussu, à aspect de racines.

Beaucoup d'autres éléments donnent des précipités : le manganèse et le cadmium donnent des précipités « amorphes » ou granuleux violacés ou pourpres. Le zinc, un précipité granuleux violacé, le plomb un précipité granuleux rose, le mercure un précipité amorphe bleu, le thallium un précipité violet.

MAGNESIUM

*** Mise en évidence** (d'après C. Guillemin, 1953).

Principe :

Le magnésium en solution nitrique, avec le chlorure d'ammonium et le phosphate disodique en présence d'acide citrique, donne, après passage en milieu ammoniacal, un précipité de $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Exécution :

Le minéral pulvérisé est mis en solution nitrique 1/7, on ajoute un peu de NH_4Cl , on dissout par un léger chauffage. De l'acide citrique est ajouté à la solution de la même façon, puis un peu de phosphate disodique.

On ajoute alors un excès d'ammoniaque (2 gouttes au maximum). En présence de magnésium, on obtient d'abord une floculation nuageuse blanche, puis de

petits cristaux blancs groupés en étoiles, caractéristiques.

Limite de sensibilité : 0,1% de magnésium.

Remarques :

* Cet essai permet la détection des ilménites magnésiennes (satellites du diamant).

Il est nécessaire d'effectuer une ou même plusieurs fusions au mélange fondant. La floculation blanche est très nette.

* L'aluminium en forte quantité provoque une floculation abondante, les étoiles caractéristiques du magnésium sont mal formées (exemple de la pickeringite, $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$).

* Il ne faut pas ajouter trop d'ammoniaque : sur un essai blanc, on constate l'apparition de cristaux losangiques lamellaires groupés en étoiles.

CALCIUM

*** Mise en évidence par l'acide sulfurique**
(d'après C. Guillemin, 1953)

Principe :

Le minéral est mis en solution dans HCl 1/5. L'addition d'acide sulfurique entraîne la formation de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Limite de sensibilité : 0,5% de calcium.

Exécution :

Le minéral pulvérisé est attaqué par HNO_3 concentré, et après évaporation, par HCl concentré, puis par HCl 1/5. L'addition d'une goutte de H_2SO_4 concentré (ou 1/5) provoque l'apparition d'un précipité de gypse en cristaux aciculaires, souvent groupés en « aigrettes de pissenlit ».

Remarques :

* Les carbonates se dissolvent rapidement dans HCl 1/5 chaud.

* Les ions Ag , Tl et Pb peuvent théoriquement former des sulfates insolubles, mais les sulfates d'argent et de thallium ne se forment pas dans ces conditions. Le plomb, lui, est précipité par l'acide chlorhydrique.

* En présence d'un excès de sodium ($\text{Na}/\text{Ca} = 10$), on peut obtenir des cristaux de $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ en prismes hexagonaux.

Interférences éventuelles - minéraux testés :

Le calcium donne une réaction caractéristique avec les minéraux suivants :

- Calcite, dolomite, ankérite (carbonates de calcium, magnésium, fer)
- Gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- Ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$),
- Crandallite ($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$),

- Apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$),
- Pharmacolite ($\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- Grossulaire ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$),
- Mésolite ($\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

STRONTIUM

* Mise en évidence par l'acide sulfurique

Principe :

Comme pour le calcium, la réaction est basée sur l'obtention d'un sulfate de strontium insoluble (SrSO_4).

Exécution :

Le minéral est mis en solution dans l'acide chlorhydrique à 5%, et on ajoute une goutte de H_2SO_4 concentré.

Il se forme un précipité de petites aiguilles blanches et de groupements à la forme typique. Tout le précipité se transforme ensuite en un dépôt de grains blancs.



Grossissement : x 400

* Autre méthode

Le minéral pulvérisé est dissout dans H_2SO_4 concentré. On ajoute 2 gouttes d'eau dans la solution : il se forme, en présence de strontium, le précipité de cristaux en aiguilles et de groupements caractéristiques.

BARYUM

* Mise en évidence par l'acide sulfurique

Limite de sensibilité : 0,01% de baryum.

Principe :

Le test est basé sur la formation de sulfate de baryum dont les cristaux sont de très faibles dimensions.

Exécution :

Le minéral pulvérisé est dissout dans H_2SO_4 concentré. On ajoute alors 2 gouttes d'eau distillée dans la solution. En présence de baryum, il se forme un précipité nuageux blanc. A la loupe binoculaire (x 25), on ne distingue pas la forme des cristaux. L'aspect est poussiéreux.

Remarques :

* Ce test permet de distinguer aisément la baryte de la célestite, par exemple.

Une forte proportion de calcium empêche la formation de sulfates de baryum ou de strontium. Il faut alors éliminer le sulfate de calcium (par ébullition du résidu de sulfates avec du tartrate de potassium et

du tartrate de sodium, puis filtration et test du baryum sur le résidu).

Interférences éventuelles - Minéraux testés :

- Baryte (BaSO_4)
- Dussertite ($\text{BaFe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$)
- Uranocircite ($\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) : le test permet de différencier facilement ce minéral de l'autunite, si le calcium est absent (ce qui est rare).
- Gorceixite ($\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$)

* Mise en évidence - Méthode similaire

Exécution :

A 2 gouttes de la solution nitrique 1/7 du minéral, on ajoute 1 goutte d'acide chlorhydrique 1/5 et 2 gouttes de solution de sulfate d'ammonium. On chauffe de manière modérée.

En présence de baryum, un précipité abondant se forme rapidement.

Le calcium et le strontium ne précipitent pas, ou bien tardivement.

Le plomb a été éliminé par précipitation avec l'acide chlorhydrique.

MÉTAUX DE PREMIERE TRANSITION

TITANE

* Mise en évidence par l'eau oxygénée

Principe :

En milieu acide sulfurique, l'eau oxygénée donne avec les solutions de Ti^{4+} une coloration jaune-orangé due à la formation de l'acide $(TiO_2(SO_4)_2)^{2-}$ (on a la réaction $Ti(SO_4)_2 + H_2O_2 \longrightarrow H_2(TiO_2(SO_4)_2)$).

Pour un pH voisin de 3 (acide acétique), en portant à ébullition, le complexe se détruit et $TiO(OH)_2$, jaune, précipite.

Exécution :

Le minéral pulvérisé est fondu dans $KHSO_4$. On reprend le produit de fusion dans H_2SO_4 concentré, puis on dilue dans 5 fois plus d'eau.

Si le fer est présent, on décolore Fe^{3+} par un peu de H_3PO_4 . On ajoute ensuite quelques gouttes d'eau oxygénée : en présence de titane, une coloration jaune-orangé apparaît.

V^{5+} , W^{6+} et Cr^{6+} gênent la réaction.

* Méthode similaire (d'après C. Guillemin, 1953)

Limite de sensibilité : 0,1% de titane.

Exécution :

Le minéral est décomposé par fusion avec le mélange carbonate de sodium – nitrate de potassium, et le produit de fusion est dissout dans l'eau. Si le titane est présent dans le minéral, on observe un précipité rougeâtre insoluble dans l'eau (Na_2TiO_3). Ce précipité est récupéré et dissout dans de l'acide

sulfurique concentré chaud. On laisse refroidir et on ajoute une goutte d'eau et deux gouttes d'eau oxygénée.

En présence de titane, une coloration jaune apparaît, qui peut être éliminée par l'action du fluorure de sodium.

Minéraux testés :

Rutile (TiO_2), brookite (TiO_2), titanite ($CaTiSiO_5$), perovskite ($CaTiO_3$), ilménite ($FeTiO_3$).

* Mise en évidence par réduction

Le minéral pulvérisé est fondu dans du bisulfate de potassium. Le produit de fusion est dissout dans l'acide chlorhydrique concentré bouillant.

On ajoute un peu d'étain métallique : en présence de titane, la solution prend une coloration violacée due à l'ion Ti^{3+} ($2Ti^{4+} + Sn^0 \longrightarrow 2Ti^{3+} + Sn^{2+}$).

Remarques :

* On retrouve cette coloration violacée due à Ti^{3+} dans les perles de fondant réalisées en flamme réductrice, qui sont jaunes à chaud et violettes à froid.

* Ces tests, d'exécution simple, ont l'inconvénient de présenter plusieurs interférences entre divers éléments (titane, vanadium, molybdène, tungstène, niobium). Toutefois, le risque n'est élevé que dans les minéraux du type niobotantalates et minéraux de terres rares.

VANADIUM

*** Mise en évidence par l'acide chlorhydrique**

Exécution :

Le minéral réduit en poudre est traité par une goutte de HCl concentré. Si le vanadium est présent, la solution prend une coloration orangée (cette coloration apparaît immédiatement, sans que l'on ait besoin de chauffer pour accélérer la dissolution). Cette coloration orangée est probablement due à la formation d'acides polyvanadiniques (V. Alexeev, 1980). Par addition de zinc métallique, la coloration passe au vert pâle, et l'addition d'eau oxygénée ramène alors la coloration orangée.

Cette réaction, d'exécution très simple, est la plus caractéristique pour le vanadium.

*** Mise en évidence par l'eau oxygénée**

(d'après C. Guillemin, 1953)

Principe :

En milieu acide, l'eau oxygénée entraîne la formation d'acides pervanadiniques HVO_4 colorés en rouge ou en jaune. L'excédent d'eau oxygénée fait passer la coloration du rouge au jaune.

Exécution :

Le minéral pulvérisé est dissout dans HNO_3 concentré. En présence de vanadium, le résidu d'évaporation de l'attaque nitrique montre un liséré rouge brunâtre (V_2O_5) pouvant virer au vert sale.

Le résidu est repris dans l'acide nitrique concentré. A froid, on ajoute une goutte d'eau oxygénée (110 volumes). En présence de vanadium, une coloration orange à brun-rouge apparaît.

Remarques :

- * Seuls les anions I^- et Br^- peuvent gêner l'essai.
- * Dans les mêmes conditions, le molybdène et le tungstène donnent une coloration jaunâtre.
- * Le titane donne aussi une coloration jaune, mais qui disparaît lorsque l'on ajoute un grain de fluorure de sodium.
- * Le niobium et le tantale peuvent aussi donner une coloration orangée.

Interférences éventuelles – Minéraux testés :

Coloration typique : vanadinite ($Pb_5(VO_4)_3Cl$), descloizite ($PbZn(VO_4)(OH)$), mottramite ($PbCuVO_4(OH)$), mélange goethite en excès + vanadinite.

La wulfenite a donné une coloration jaunâtre.

*** Mise en évidence par réduction**

Exécution :

Le minéral est mis en solution chlorhydrique. On ajoute un grain de zinc métallique, la solution passe au vert (ion V^{3+}), au bleu, au vert à nouveau, et enfin au bleu mauve ou bleu violacé (ion V^{2+}).

Les niobotantalates passent directement au bleu, les minéraux du molybdène aussi, les minéraux du titane au violacé. Cette méthode est donc peu fiable.

*** Mise en évidence par l'acide acétique**

Exécution :

Le minéral est mis en solution chlorhydrique 1/10. On ajoute quelques grains de chlorure d'ammonium, puis une goutte d'acide acétique 1/5, et l'on chauffe doucement. En présence de vanadium, une coloration jaune se développe.

CHROME

*** Mise en évidence par la diphenylcarbazide**

(d'après C. Guillemin, 1953)

Limite de sensibilité : 0,03% de CrO_4 en solution.

Exécution :

Le minéral pulvérisé est fondu dans une perle au carbonate de sodium et nitrate de potassium.

A froid, la perle prend une teinte jaune canari à jaune verdâtre (chromates) ou vert olive (chromite) caractérisant la présence de chrome.

Pour obtenir une décomposition suffisante du minéral, la perle doit être chauffée au moins un quart d'heure. Elle est ensuite dissoute dans l'eau chaude. On ajoute H_2SO_4 1/5 (environ 3 gouttes), puis de la diphenylcarbazide en solution alcoolique 1%, et on chauffe. En présence de chrome, la solution vire au violet. Il est souvent nécessaire de comparer à une solution témoin.

Remarque :

La couleur verdâtre de la perle (borax, fondant carbonaté, sel de phosphore) est souvent un critère suffisant.

Interférences éventuelles – Minéraux testés :

Par la méthode proposée, le chrome a pu être mis en évidence dans les minéraux suivants :

- Chromite ($Fe^{2+}Cr_2O_4$)
- Picotite (hercynite chromifère)
- Crocoïte ($PbCrO_4$)
- Stichtite ($Mg_6Cr_2(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O$)
- Diopside chromifère (bon satellite du diamant)
- Fuchsite (muscovite chromifère, bon satellite de l'or)
- Ouvarovite ($Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$).

MANGANESE

* Mise en évidence par le persulfate d'ammonium (d'après C. Guillemin, 1953)

Principe :

En présence de persulfate d'ammonium et d'AgNO₃ comme catalyseur, Mn donne un composé Mn₂O₈H₂.

Exécution :

Les silicates et phosphates sont décomposés par fusion préalablement. Le produit de fusion ou le minéral en poudre est dissout dans HNO₃ concentré, puis HNO₃ 1/7.

On ajoute un grain de nitrate d'argent, puis du persulfate d'ammonium, et l'on porte à ébullition. En présence de manganèse, se développe une coloration violette nette (il est parfois nécessaire de prolonger l'ébullition une trentaine de secondes).

Interférences éventuelles – Minéraux testés :

Le test proposé met parfaitement en évidence le manganèse dans les minéraux suivants :

- ranciéite ((Ca,Mn²⁺)Mn⁴⁺O₄·3H₂O), Pyrolusite (Mn⁴⁺O₂), asbolane ((Ni²⁺,Co³⁺)_xMn⁴⁺(O,OH)₄·nH₂O), romanèchite ((Ba,H₂O)₂(Mn⁴⁺,Mn³⁺)₅O₁₀)
- Rhodocrosite (Mn²⁺CO₃)
- Rhodonite (CaMn₄Si₅O₁₅), friedelite (Mn²⁺₈Si₈O₄₀(OH,Cl)₁₀)
- fureaulite (Mn²⁺₅(PO₄)₄[PO₃OH]₂·4H₂O), Lithiophilite (LiMn²⁺PO₄)

- Piémontite (Ca₂(Al,Mn³⁺,Fe³⁺)₃Si₃O₁₂(OH)), manganophyllite (biotite manganifère)
- mélanges goethite (excès) + ranciéite

Remarque :

La sensibilité de cette réaction est très élevée (limite : 0,002% de manganèse).

Il faut considérer que seule une coloration intense de la solution indique la présence de manganèse en tant que constituant, et non en tant qu'impureté.

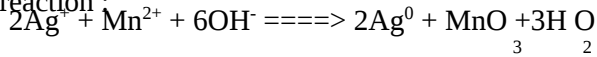
* Recherche des minerais associant le manganèse et l'argent

(d'après Isakov, 1955)

L'alabandite est parfois associée à des tellurures d'argent. On peut rechercher simultanément l'argent et le manganèse.

Exécution :

Le minéral est broyé très énergiquement. On additionne un peu d'acide sulfurique concentré, on chauffe jusqu'à ce que les vapeurs ne se dégagent plus. On laisse refroidir, puis on ajoute un peu d'ammoniaque. Si une coloration noire apparaît, le manganèse et l'argent coexistent (on a probablement la réaction :



ZIRCONIUM

* Mise en évidence au moyen du papier de curcuma

(d'après Chanot et Mason, 1953)

Remarque préliminaire :

- Papier de curcumin : le papier de curcumin est obtenu en imprégnant un support adsorbant à l'aide d'une solution constituée en mélangeant 50 cc d'eau et 1 cc de solution à 10% de NaOH et 50 cc d'alcool dans lequel on a fait bouillir la racine de curcumin (le curcuma, ou tulipe thaïlandaise, est une très belle plante décorative aux fleurs magnifiques).

Principe :

Une solution contenant du zirconium donne une coloration orangée au papier de curcuma.

Exécution :

Le minéral est pulvérisé et décomposé par fusion dans NaOH. Le produit de fusion est repris dans HCl 1/5.

On trempe une languette de papier de curcuma dans la solution, et on laisse évaporer à froid. Si le minéral contient du zirconium, une auréole orangée se forme sur le papier.

Interférences éventuelles – Minéraux testés :

Le test s'est révélé positif sur l'eudialyte (Na₁₅Ca₆(Fe²⁺,Mn²⁺)₃Zr₃(Si,Nb)(Si₂₅O₇₃)(O,OH,H₂O)₃(Cl,OH)₂) et le zircon (ZrSiO₄)

Malheureusement, il n'est absolument pas spécifique du zirconium :

- Le bore donne une coloration rose à rose violacé virant au bleu de Prusse par addition de NaOH en solution à 1% (réaction caractéristique).

- Le molybdène, le titane, le niobium, le tantale, et certains silicates donnent des colorations roses ou rouge-orangé. Il est donc nécessaire, la plupart du temps, de recourir à une méthode beaucoup plus spécifique.

*** Mise en évidence au moyen de l'acide N-propylarsonique**

(d'après Chamot et Mason, 1953)

Exécution :

Le minéral décomposé par fusion est repris dans HCl concentré. On ajoute à la solution un cristal d'acide N-propylarsonique ($C_3H_7AsO(OH)_2$). Si le zirconium est présent, un précipité blanc, dans lequel on ne distingue pas de formes cristallines, se forme en auréole autour du grain de réactif.

Cette réaction est parfaitement spécifique.

Remarque :

Il est possible de séparer le zirconium d'une solution complexe : on ajoute au mélange HCl concentré, puis de l'acide N-propylarsonique en solution à 5%, et on fait bouillir. Le propylarsonate de zirconium précipite seul, il suffit de microfiltrer.

NIOBIUM – TANTALE

Le niobium et le tantale ne peuvent être décelés dans les minéraux par la micro-analyse que si leurs teneurs sont importantes.

En outre, l'identification de l'un des deux éléments est presque toujours impossible si les deux sont présents. Il faut se contenter de signaler la présence ou l'absence de niobium et de tantale.

*** Mise en évidence du niobium et du tantale par réduction** (K. Hosking, in *The mining journal*, 1955)

Exécution :

Le minéral, réduit en poudre, est fondu dans le bisulfate de potassium. On dissout le produit de fusion dans l'acide chlorhydrique bouillant : si un précipité blanc se forme, le minéral contient du niobium ou du tantale.

Ce précipité correspond à $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ou $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$, tous deux solubles dans H_2SO_4 concentré chaud. On dilue alors la solution avec de l'acide chlorhydrique concentré, on chauffe, et on ajoute un peu d'étain métallique. La réaction est assez lente.

En présence de niobium, une coloration bleu pâle apparaît.

En présence de tantale, un précipité blanc et éventuellement par la suite le bleu pâle du niobium (tantalite).

Si le titane est présent, une belle coloration violette apparaît. Si le titane et le niobium coexistent, une coloration violacée se développe, et une teinte bleu foncé au contact de l'étain.

En présence de tungstène, il y a apparition très rapide d'une coloration bleu-noir.

*** Méthode analogue**

(d'après J. Altmann, « *Détermination qualitative rapide de wolfram, niobotantalite et ilménite* » - Brazzaville, 1958)

Exécution :

Le minéral, réduit en poudre, est fondu dans la potasse. On laisse refroidir le produit de fusion, et on dissout alors dans l'acide chlorhydrique concentré à ébullition.

On ajoute de l'étain métallique (réducteur), on chauffe à nouveau, et on laisse refroidir.

En présence de tungstène, une couleur bleue apparaît rapidement. Si cette coloration ne se forme pas, diluer dans l'eau : si le minéral contient du niobium, une faible coloration bleue se développe.

On peut ensuite augmenter la dilution, et porter à ébullition à plusieurs reprises : si le minéral contient du tantale (pentaoxyde) en plus du niobium, un précipité blanc se forme.

*** Mise en évidence du niobium par le thiocyanate et le zinc**

(d'après P. E. Wenger, 1955)

Principe :

Le niobium, en solution chlorhydrique avec le thiocyanate de potassium et le zinc métal, donne une coloration brun-rouge spécifique.

Exécution :

Le minéral est décomposé par fusion alcaline, le produit est repris dans l'eau, on ajoute quelques gouttes de HCl concentré, un fragment de zinc, et quelques grains de thiocyanate de potassium.

Si la coloration est jaune-orangé, la concentration est faible. Brun-rouge, elle est forte.

Ni le tungstène, ni le tantale, ni le titane ne gênent la réaction.

*** Mise en évidence du tantale par le bleu de méthylène** (d'après P. E. Wenger, 1955)

Principe :

Le tantale V donne un précipité de couleur bleue avec le bleu de méthylène.

Exécution :

Le minéral est fondu dans un fluorure, et le produit est mis en solution dans l'eau. On additionne quelques gouttes d'une solution très concentrée de bleu de méthylène. Si le tantale est présent, un précipité bleu se forme. Le niobium et le titane ne réagissent pas.

La sensibilité est assez élevée.

TUNGSTENE

* **Mise en évidence par la cinchonine**
(d'après C. Guillemin, 1953).

Exécution :

Le minéral est décomposé par fusion, et le produit dissout dans l'eau. On ajoute à la solution quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, puis deux gouttes de solution de cinchonine (1 gramme de cinchonine pour 8 grammes de HCl concentré).

La solution est chauffée quelques minutes : en présence de tungstène, un précipité jaune se forme. En présence de molybdène, il se forme un précipité blanc.

La sensibilité est voisine de $5 \cdot 10^{-3}$.

* **Mise en évidence par réduction avec le zinc**

Exécution :

Le minéral est broyé avec de la potasse. Le mélange est chauffé, il prend une coloration jaune.

On ajoute alors un peu de zinc métal et de HCl concentré, et on chauffe légèrement : une coloration bleu outremer apparaît en présence de tungstène.

La wolfranite, la scheelite et la stolzite ont donné une réponse positive par ce procédé.

Remarque :

Ce test, très simple, est malheureusement sujet à des interférences : le titane, les niobotantalates, le molybdène donnent des réactions comparables.

La coloration bleue obtenue avec le molybdène n'est cependant pas stable, et vire au brun.

* **Mise en évidence par le chlorure d'étain** (d'après P. E. Wenger, 1955).

Principe :

Le chlorure d'étain (SnCl_2) réduit l'ion W^{6+} en W_2O_5 bleu. Le molybdène réagit de la même façon, mais on peut le bloquer sous forme de $(\text{Mo}(\text{SCN})_6)^{3-}$ de couleur rouge.

Exécution :

Sur une bande de papier filtre, on dépose une goutte de HCl concentré. Au même emplacement, on ajoute une goutte de la solution testée.

Si le tungstène est présent, une coloration jaune apparaît. On ajoute alors une goutte de solution à 10% dans l'eau de thiocyanate de potassium, et une goutte de solution à 25% dans l'acide chlorhydrique de bichlorure d'étain (SnCl_2) : la coloration jaune passe au bleu. La sensibilité est proche de 10^{-5} .

Remarques :

* Avec ce procédé, en présence de molybdène, on obtient une coloration rouge. Cette coloration s'efface si l'on ajoute une goutte de HCl concentré.

* Le niobium et le tantale ne réagissent pas

MOLYBDENE

* **Mise en évidence par le sulfocyanure de potassium** (d'après C. Guillemin, 1953)

Limite de sensibilité : 0,1% de molybdène.

Exécution :

Le minéral pulvérisé est attaqué par l'eau régale. Après évaporation, le précipité est repris par HCl 1/5. On ajoute alors 3 gouttes de sulfocyanure de potassium à 10% : en présence de Mo, une faible couleur jaune-orange apparaît, et en ajoutant du zinc métallique, la couleur passe à l'orangé-rouge intense.

Remarque :

La solution de fer dans HCl 1/5 vire au rouge sang intense à l'addition du sulfocyanure de potassium. Toutefois, lorsque l'on introduit un morceau de zinc métallique, la solution redevient rapidement incolore.

Si l'on effectue l'essai dans un mélange goethite + molybdate (wulfénite), l'addition de sulfocyanure de potassium détermine l'apparition d'une couleur rouge acajou, et l'addition de poudre de zinc métallique ramène la solution à une teinte orange faible.

Interférences éventuelles - Minéraux testés :

Le test considéré a fourni un résultat positif pour les minéraux suivants : molybdénite (MoS_2), jordisite (MoS_2

colloïdal), wulfénite (PbMoO_4), powellite (CaMoO_4), molybdite (MoO_3), ferrimolybdite ($\text{Fe}^{3+}_2(\text{MoO}_4)_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Le niobium donne la même réaction, mais les risques d'erreur sont très faibles. Le tungstène donne un précipité bleu lorsqu'on ajoute le zinc.

* **Mise en évidence par l'acide sulfurique** (d'après P. E. Wenger et D. Monnier, 1955).

Principe :

L'acide sulfurique appliqué aux composés du molybdène donne, après évaporation, un produit bleuté (la nature exacte du composé obtenu ne semble pas très bien connue ; V. Alexeev (1980) donne $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Ce composé pourrait fort bien être analogue à l'ilsemannite, $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, amorphe, dont les enduits pulvérulents bleu sombre sont un guide précieux de prospection pour certains types de dépôts à Mo, U, Se, Te...

Exécution :

Le minéral pulvérisé est attaqué par H_2SO_4 concentré. On laisse évaporer la solution. Un résidu bleu se forme en présence de molybdène. Cette réaction est très sensible.

TERRES RARES

YTTRIUM ET TERRES YTTRIQUES

Les éléments du groupe des terres yttriques les plus répandus dans les minéraux (du moins à des teneurs décelables par des techniques simples) sont les suivants : yttrium, erbium, gadolinium, scandium, europium.

Parmi les minéraux des terres yttriques, on citera :

- Fergusonite ((Ce,La,Y)NbO₄)
- Samarskite ((Y,TR,Fe²⁺,Fe³⁺,U,Th,Ca)(Nb,Ta,Ti)O₄)
- Euxénite ((Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)₂O₆)
- Xénotime (YPO₄)
- Yttrotantalite ((Y,Ca,Fe²⁺)(Ta,Nb)O₄)
- Yttrialite (Y₂Si₂O₇)
- Thortveitite ((Sc,Y)₂Si₂O₇), etc...

*** Mise en évidence des terres yttriques par l'acide lactique**

Principe :

Avec les cations des terres yttriques, l'acide lactique CH₃—CHOH—COOH forme un sel : (TY)(C₃H₅O₃)₃.

Exécution :

Le précipité d'oxalates de terres rares est dissout dans HCl concentré. On évapore la solution, et on

repréend le résidu dans une goutte d'eau. On ajoute le réactif pur à la solution aqueuse. En présence de terres yttriques (yttrium, scandium,...), un précipité constitué de cristaux prismatiques se forme.

*** A. Lacroix (1910) donne un procédé de mise en évidence de l'yttrium**

Exécution :

Le minéral pulvérisé est fondu dans le bisulfate de potassium. On dissout le produit de fusion dans l'eau. On filtre, la solution est traitée à l'ammoniaque, on recueille le précipité, on le dissout dans HCl concentré. On ajoute de l'acide oxalique, on lave le précipité, on le calcine, puis on le dissout dans HCl concentré. On ajoute alors à la solution K₂SO₄, et on filtre.

En présence d'yttrium, un précipité se forme lorsqu'on ajoute à la solution de l'acide oxalique.

Ce procédé est peu simple, et de plus, ne semble pas du tout spécifique.

LANTHANE

Le lanthane est une terre rare de la famille des terres cériques. Sous la valence La³⁺, il est présent notamment dans les minéraux suivants : monazite (Ce,La)PO₄, bastnaësité (Ce,La)(CO₃)F, parisite Ca(Ce,La)₂(CO₃)₃F₂, synchysite Ca(Ce,La)(CO₃)₂F, lanthanite (Ce,La)₂(CO₃)₃.8H₂O, etc... Comme on peut le voir, il est généralement associé au cérium.

Les réactions applicables à la détection rapide du lanthane dans les espèces minérales sont peu nombreuses. On peut cependant citer :

*** Mise en évidence par adsorption de l'iode** (adapté de P. E. Wenger, 1955)

Principe :

L'iode peut s'adsorber sur l'acétate de lanthane, en donnant un composé bleu. Cette réaction est

moyennement sensible, mais spécifique du lanthane.

Exécution :

Le minéral est décomposé par fusion avec KHSO₄. Le produit de fusion est dissout dans HCl (sans excès), on ajoute un peu d'acide oxalique, et le précipité formé (oxalates de terres rares) est dissout dans HCl concentré chaud. Le résidu d'évaporation de cette solution est repris dans l'eau, on y ajoute quelques gouttes d'une solution à 5% dans l'eau d'acétate de sodium, quelques gouttes d'iode 0,02N (+ IK), et une goutte d'ammoniaque concentré.

Si le lanthane est présent dans le minéral, il se forme un précipité bleu. Il est parfois nécessaire de porter à ébullition.

CERIUM

Deux cations sont connus : Ce^{3+} et Ce^{4+} .

L'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) précipite le cérium (avec les autres terres rares) sous la forme $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$: l'acide oxalique réduit le Ce^{4+} en Ce^{3+} .

*** Mise en évidence par l'acétate de sodium et l'acide sulfurique**

Exécution :

Le minéral est décomposé, les terres rares sont séparées par l'acide oxalique. Le résidu contenant les terres rares est attaqué par l'acide sulfurique concentré chaud. On ajoute un peu d'acétate de sodium et on évapore. En présence de cérium, se forment des cristaux de forme bacillaire, ovale allongé (sulfate sodicéreuX). En reprenant le précipité par une goutte d'eau, on observe des aiguilles de sulfate de cérium, après un léger chauffage.

*** Mise en évidence par l'ammoniaque et l'eau oxygénée**

Exécution :

Le minéral est décomposé par fusion avec KHSO_4 .

Le produit de fusion est dissout dans HCl (sans excès). On ajoute alors l'acide oxalique : il se forme un précipité d'oxalates de terres rares (dont le cérium). Le précipité est dissout dans HCl concentré (sans excès). On ajoute à la solution un peu d'ammoniaque, puis d'eau oxygénée. Il se forme un précipité brun en présence de cérium (probablement $\text{CeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La réaction est très sensible, elle est spécifique, mais le fer doit être éliminé par complexation avec un tartrate.

Remarque : Les réactions de caractérisation du cérium (comme celles de presque toutes les terres rares) sont, comme on a pu le voir, longues et

difficiles à mettre en oeuvre. Il faudra le plus souvent se contenter de mettre en évidence la présence de terres rares dans un minéral, sans chercher à les identifier plus finement.

*** Caractérisation de la monazite**

La monazite ($(\text{Ce}, \text{La}) \text{PO}_4$) est le minéral le plus fréquent du cérium, notamment en alluvions, où il peut parfois constituer des tonnages très importants.

1) Caractérisation des monazites translucides (fréquentes en placers) :

Les grains de monazite apparaissent avec une couleur émeraude terne sous les UV de courte longueur d'onde (coloration due au néodyme qui réfléchit violemment le vert, et absorbe le jaune).

La bastnaësité ($(\text{La}, \text{Ce}) \text{FCO}_3$) produit le même phénomène si elle est un peu translucide.

Attention aussi à la célèbre monazite grise à europium des placers bretons, très abondante aussi en Belgique, qui ne réagit pas à ce test...

2) Caractérisation par utilisation d'un fondant : (d'après K. Hosking, 1955)

Exécution :

On prépare un fondant (2% de bisulfate de soude, 5% de fluorure de sodium, carbonate de soude et potasse en proportions égales). Le fondant est étalé à chaud sur une couche uniforme. On pose à la surface les grains à tester et on maintient la fusion 30 secondes (les minéraux ne doivent pas diffuser). On laisse refroidir, et on examine aux UV en comparant avec les grains témoins.

- Uranifères : fluorescence intense.
- Niobotantalates : fluorescence plus faible (jaune pâle).
- Monazite : fluorescence très pâle (jaune pâle).

MÉTAUX ACTINIDES

THORIUM

*** Mise en évidence par la méthode Wyruboff - Verneuil**

Exécution :

Le minéral décomposé par fusion est repris dans l'acide sulfurique concentré. On évapore partiellement la solution, et on ajoute une goutte d'eau froide. L'addition de deux gouttes d'acide oxalique provoque la formation d'oxalates blanchâtres, qui sont repris dans l'acide nitrique 1/7. La solution est évaporée et reprise dans l'eau. L'addition de deux gouttes d'eau oxygénée provoque la formation d'un précipité en présence de thorium.

*** Mise en évidence par l'iodate de potassium**

(d'après P. E. Wenger, 1955)

Principe :

KIO_3 forme avec l'ion Th^{IV} un composé blanc $(4(\text{IO}_3)_4\text{Th}-\text{IO}_3\text{K}-18\text{H}_2\text{O})$.

Exécution :

A la solution nitrique 1/7 du minéral, on ajoute deux gouttes d'acide nitrique concentré, et deux gouttes d'une solution saturée aqueuse d'iodate de potassium.

Si le thorium est présent, un précipité blanc se forme.

Remarque :

Dans les minéraux des terres rares, l'étain, le titane, et le zirconium gênent la réaction.

La sensibilité est de $1/2,5 \times 10^5$.

*** Mise en évidence par l'oxalate d'ammonium**

Principe :

L'acide oxalique précipite le thorium et les terres rares, mais l'oxalate de thorium est soluble dans

l'oxalate d'ammonium, contrairement aux oxalates de terres rares.

Exécution :

Le minéral est mis en solution chlorhydrique. Par l'acide oxalique, on précipite le thorium et les terres rares à l'état d'oxalates.

On ajoute un fort excès d'oxalate d'ammonium, qui resolubilise l'oxalate de thorium à l'ébullition (formation de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NH}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). On filtre la solution obtenue, et le thorium est précipité de la solution par l'eau oxygénée, en milieu faiblement acide : il se forme $\text{ThOOH}(\text{OH})_3$ de couleur blanche.

*** Mise en évidence par Na_2O**

(d'après A. Lacroix, 1910)

Exécution :

Le minéral, décomposé par fusion, est repris dans l'eau, et le résidu est filtré. La solution restante est additionnée d'ammoniaque concentré : un précipité se forme, on le filtre et on le lave.

Ce précipité est repris dans l'acide chlorhydrique dilué. On ajoute de l'acide oxalique : le thorium et diverses terres rares précipitent.

Le précipité obtenu est lavé à l'acide oxalique, calciné, et dissout dans l'acide chlorhydrique concentré.

On ajoute alors un excès de K_2SO_4 solide, le thorium précipite.

Le précipité est repris dans l'acide chlorhydrique 1/10 bouillant. L'addition d'une faible quantité de Na_2O fait apparaître un précipité gélatineux blanc caractérisant la présence du thorium.

URANIUM

Remarque préliminaire : dans les minéraux connus, la radioactivité est due à l'uranium ou au thorium, très rarement au radium.

NB. On trouve à présent sur le marché, à des coûts très faibles, des détecteurs de rayonnement pouvant très bien servir à la mise en évidence de la radioactivité d'un minéral.

* Mise en évidence (première méthode)

Exécution :

On fond le minéral pulvérisé dans une perle au fluorure de sodium ou de lithium. On examine ensuite la fluorescence de la perle aux UV :

	UV courts	UV longs
NaF	Jaune citron brillant	Jaune brillant
LiF	Bleu brillant	Bleu-vert

La fluorescence peut être atténuée par une forte concentration de fer, de thorium, de cérium,...

Comparaison avec le niobium et le tungstène :

Ondes courtes : Avec NaF, le tungstène donne une fluorescence bleu pâle ou nulle, le niobium une fluorescence blanc jaunâtre, blanc verdâtre, blanche.

Avec LiF, le tungstène donne une fluorescence bleu pâle à blanchâtre, et le niobium aucune fluorescence.

En ondes longues, aucune fluorescence pour ces deux éléments.

- Remarque :

En dehors du fait que plusieurs minéraux secondaires de l'uranium sont fluorescents aux UV de courte longueur d'onde (autunite, billiétite, épi-ianthinite, méta-uranocircite, métazeunérite,

sabugalite, saléeite, uranopilite, uranospinite, zippeite, etc...), un test de fluorescence simple existe pour les minéraux de la famille uraninite – pechblende –

« produits noirs » : verser une goutte d'acide nitrique sur l'échantillon, laisser sécher, les UV font apparaître une tache jaune-vert brillante.

* Deuxième méthode

Limite de sensibilité : 0,01%

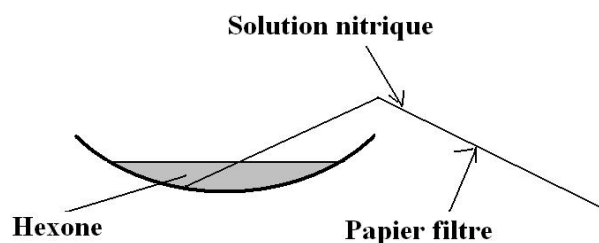
Si la présence de l'uranium demeure incertaine, on peut utiliser la méthode suivante :

Exécution :

(d'après C. Guillemin, 1953)

Le minéral est mis en solution nitrique 1/7. Une goutte de cette solution est déposée sur une étroite bande rectangulaire de papier filtre, au tiers de la longueur. Laisser sécher.

Constituer le dispositif suivant :



Le nitrate d'uranyle est séparé de la solution.

On laisse sécher, et on imbibe le papier avec une solution de ferrocyanure de potassium à 10% aqueuse.

En présence d'uranium, une auréole brunâtre se forme sur le papier, à quelque distance de la tache de la solution nitrique.

La présence de phosphore dans la solution gêne légèrement l'apparition de la tache brune.

MÉTAUX DE DEUXIÈME TRANSITION

FER

* **Mise en évidence par le réactif de Montequi**
(d'après C. Guillemin, 1953)

Exécution :

Le minéral est mis en solution nitrique 1/7.

Quelques gouttes de réactif de Montequi (16 g. de HgCl_2 + 18 g. de sulfocyanure d'ammonium dans 100 cc. d'eau) donnent à la solution une coloration très caractéristique (rougeâtre, rouge sang, acajou, selon la concentration en fer).

* **Interférences dues au fer en microchimie, et détection des minéraux secondaires de Pb, Zn, Cu, Au, Ag, Sn, W etc... dans les chapeaux de fer**

Les chapeaux de fer formés sur des gîtes minéraux renferment la plupart du temps des minéraux secondaires très dispersés, ou de taille trop faible pour permettre une observation aisée (carbonates, sulfates, arsénites, phosphates, molybdates, vanadates, chromates, halogénures, hydroxydes, oxydes (cassitérite), métaux natifs...).

Pour peu que l'on effectue, sur un nombre suffisant d'échantillons, les tests des principaux métaux (Pb, Cu, Zn, Ag, An, W, Mn,...), on pourra distinguer les chapeaux de fer véritables de formations d'apparence voisine, mais non liées à des gîtes minéralisés sous-jacents.

Exécution :

On prélève des échantillons de goethite-limonite sur le chapeau de fer. Sur chaque échantillon, le prélèvement sera effectué sur la surface interne des géodes (pour la détection de Pb, Zn, Cu).

* **Influence d'une forte concentration en fer sur la détection des métaux**

- Zinc :

Les cristallites en croix obtenus par la réaction de Montequi sont colorés en noir (exemple : limonite de Sonora).

- Cuivre :

Le précipité jaune obtenu par la réaction de Montequi est net, mais l'aspect, au grossissement

x 50, est assez poussiéreux, sans dendrites bien formés (exemple : goethite + faible quantité de malachite).

- Plomb :

La réaction du plomb avec KI n'est pas gênée (exemple : limonite de Sentein, Ariège).

- Molybdène :

La réaction a été essayée avec de la wulfenite mélangée à de la goethite en forte proportion.

L'ensemble a été attaqué à l'acide nitrique concentré, puis mis en solution dans HCl 1/5. L'addition de sulfocyanure de potassium fait apparaître un teinté rouge sang. L'addition de zinc amène une coloration orangée persistante caractéristique.

- Tungstène :

L'essai décrit caractérise le tungstène en présence excédentaire de fer.

- Manganèse :

L'essai a été effectué sur une limonite à ranciète de Montmirat.

L'attaque est impérativement nitrique. On ajoute à la solution nitrique 1/7 du nitrate d'argent, puis du persulfate d'ammonium. On porte à ébullition. On obtient une couleur rouille, puis une teinte violacée en ajoutant encore du persulfate d'ammonium à l'ébullition et en laissant reposer le mélange.

- Argent :

On utilise la réaction de formation de chlorure d'argent, qui n'est pas gênée par le fer.

- Or :

Seule la réaction au réactif pyridine – acide bromhydrique est utilisable.

Remarque :

En milieu nitrique, le réactif de Montequi met en évidence l'ion Fe^{3+} et l'ion Fe^{2+} indistinctement. Si l'on attaque le minéral par H_2SO_4 concentré, et qu'après dilution de la solution et addition d'une goutte de réactif de Montequi, aucune coloration n'apparaît, le fer est sous la forme Fe^{2+} .

COBALT

*** Mise en évidence par le réactif de Montequi**

(d'après C. Guillemin, 1953)

Principe :

Le cobalt forme avec le réactif de Montequi (solution de bichlorure de mercure (16 g) et de thiocyanate d'ammonium (18 g) dans 100 cc. d'eau) un précipité de cristaux bleu « cobalt » de CoHg(SCN)_4 .

Ces cristaux se présentent sous la forme de prismes rectangulaires éventuellement groupés en sphérules, ou de groupements étoilés complexes.

Aspect typique (grossissement : x 200)



(3 branches sont coplanaires, la 4^e oblique par rapport aux trois autres)

Exécution :

Le minéral est mis en solution nitrique 1/7. On ajoute une goutte de réactif de Montequi.

Interférences éventuelles - Minéraux testés :

En présence de fer, les cristallites peuvent prendre une coloration rougeâtre, ou même noire. Or, le fer se substitue très facilement au cobalt dans la plupart de ses minéraux : la teneur en fer peut atteindre 10% dans la cobaltite (CoAsS), 22% dans le glaucodot ($((\text{Co,Fe})\text{AsS})$), 12% dans la skutterudite (CoAs_{2-3}), et 14% dans la safflorite (CoAs_2). Si le fer, en concentration trop élevée, gêne l'observation, on pourra toujours l'éliminer par précipitation avec l'ammoniaque.

Le nickel en forte concentration peut aussi gêner la réaction : NiHg(SCN)_4 forme des gerbes d'acicules incolores, et des sphérulites blancs à bleus.

Différents minéraux ont été testés par cette méthode :

- Skutterudite (CoAs_{2-3}) : la solution prend une coloration rougeâtre (fer), et un précipité de cristallites étoilés bleus typiques se forme.

- Erythrite ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) : la solution devient rouge sang, un précipité bleu-noir typique se forme.

- Talmessite cobaltifère ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : le précipité obtenu est bleu très pâle, les cristallites sont typiques, mais minuscules.

- Asbolane ($(\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{3+})_x \text{Mn}^{4+}(\text{O,OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) : le résidu d'attaque nitrique est rose violacé. L'addition de Montequi à la solution nitrique 1/7 fait apparaître une coloration rougeâtre et un précipité de cristallites bleu sombre groupés en étoiles et très typiques. Le nickel ne forme pas de précipité discernable.

*** Mise en évidence par l'acide chlorhydrique**

(d'après Isakov, 1955)

Principe :

L'action de l'acide chlorhydrique concentré fait apparaître les ions CoCl_4 conférant une teinte bleue à la solution.

Exécution :

Le minéral est broyé et l'on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe légèrement l'ensemble : une teinte bleue apparaît en présence de cobalt. Cette méthode convient surtout aux minéraux oxydés.

D'autres colorations peuvent apparaître dans les mêmes conditions, par exemple brun-orangé si le vanadium est présent.

Pour les arséniures ou sulfures, une autre méthode peut être utilisée : on broie le minéral avec un mélange de chlorure et de nitrate d'ammonium (dans les proportions 2/1 ou 3/1). Le minéral se décompose ; le cobalt s'oxyde en Co^{3+} , et le composé $(\text{NH}_4)_3\text{CoCl}_6$, bleu vif, se forme après un léger chauffage.

NICKEL

* Mise en évidence par la diméthylglyoxime

Limite de sensibilité : 0,01% de nickel.

Principe :

(d'après C. Guillemin, 1953)

Une solution de diméthylglyoxime à 2% forme avec le nickel en solution un précipité de $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ (aiguilles rosées).

Exécution :

Le minéral est mis en solution dans HNO_3 1/7. L'addition de diméthylglyoxime entraîne l'apparition d'une couleur rosâtre.

Remarques :

* Si le minéral contient du fer, on supprime son influence en faisant passer la solution en milieu fortement ammoniacal avant l'addition du réactif.

* De nombreux silicates peuvent être nickelifères : talc, série lizardite - népouite, série chrysotile - pécoraïte, série kéroïte - pimélite, smectites (nontronites...), chlorites, vermiculites, interstratifiés, série sépiolite - falcondoïte.

La détection du nickel nécessite une fusion du minéral.

L'essai, effectué sur deux types de « garniérites », s'est révélé parfaitement satisfaisant : apparition de la couleur rose pâle caractérisant le nickel.

Problèmes de détection :

Le fer donne, avec la diméthylglyoxime, une couleur rouge. Il est alors nécessaire de l'éliminer par addition d'ammoniaque à la solution, chauffer doucement, éliminer les hydroxydes insolubles, recommencer.

L'ammonium, les acides organiques peuvent gêner l'élimination du fer.

La pentlandite ($\text{Ni}/\text{Fe} \approx 1$), la gersdorffite (Fe peut atteindre 15%), l'ullmannite (Fe substitué à Ni) fournissent une réponse positive au test du nickel.

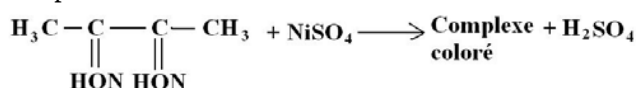
Lorsque le nickel ne se trouve, qu'en faible pourcentage, substitué au cobalt ou au cuivre (groupe des linnaéite, skutterudite, safflorite, cobaltite, érythrite,...), l'essai à la diméthylglyoxime ne fournit généralement qu'une coloration jaunâtre.

Le cobalt peut être éliminé : mettre en solution acétique, ajouter KNO_2 , filtrer, ajouter à la solution claire 2 gouttes d'ammoniaque, et faire le test du nickel.

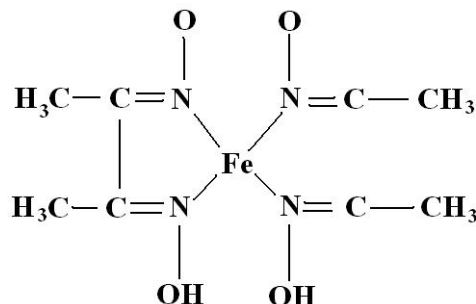
* Mise en évidence avec la diméthylglyoxime par broyage (d'après Isakov, 1955)

Principe :

Par broyage, la diméthylglyoxime donne un complexe de couleur framboise avec le nickel :



En solution, les diméthylglyoximates de fer et de nickel se forment tous les deux en présence d'ammoniaque (qui neutralise l'acide formé). Ils présentent tous deux une teinte framboise. Par broyage, à l'état solide, le diméthylglyoximate de nickel se forme directement, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter de l'ammoniaque. Le diméthylglyoximate de fer ne se forme pas dans ces conditions.



Par contre, par broyage, d'autres éléments, qui ne réagissent pas en solution, peuvent donner une coloration rouge avec la diméthylglyoxime : l'étain (sous forme de chlorure), le bismuth (sous forme de nitrate), et l'antimoine (sous forme de chlorure) par broyage avec la diméthylglyoxime et du sulfate de fer. Le palladium (sous forme de chlorure) donne lui, par broyage avec la diméthylglyoxime, une coloration jaune.

RUTHENIUM

*** Mise en évidence du ruthénium par l'acide rubéanique** (d'après Isakov, 1955)

Principe :

Par décomposition, le ruthénium présent dans le minéral donne RuO_4 volatil, qui réagit avec l'acide rubéanique pour donner un composé de teinte bleue.

Exécution :

On utilise un dispositif analogue à celui employé dans la microméthode de Marsh.

Dans la partie (1), on introduit un peu de ruthénium sous forme de chlorure avec 4 fois plus

d'un mélange 1 partie de nitrate d'ammonium + 2 parties de chlorure d'ammonium.

Dans le piège (2), on introduit quelques cristaux d'acide rubéanique ($\text{S}=\text{C}-\text{NH}_2$) avec un peu de HCl (1/2).

On chauffe la partie (1), une coloration bleue doit apparaître dans le piège.

L'osmium ne réagit pas dans ces conditions.

Le point délicat de cette méthode est évidemment la décomposition du minéral.

PALLADIUM

*** Mise en évidence par la diméthylglyoxime** (d'après Putnam, Roberts et Selchow in Amer. Jour. Sci. 15, 1928)

Exécution :

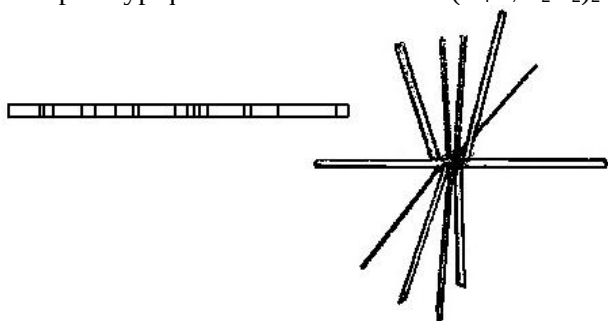
Le minéral pulvérisé est fondu dans un mélange carbonaté. Le produit de fusion est repris dans l'eau régale, que l'on évapore ensuite.

Le résidu est repris dans HCl concentré, et on ajoute alors un peu de diméthylglyoxime en solution alcoolique à 2%.

En présence de palladium, un précipité de cristaux aciculaires se forme. Le précipité est jaune ou jaune verdâtre, souvent jaune-brun, brun sous la binoculaire.

A la solution chlorhydrique, on peut ajouter aussi un grain de diméthylglyoxime solide. Les cristallites se forment directement sur le grain de réactif.

Aspect typique des cristallites de $\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$:



Grossissement : x 250

Aucun autre élément ne donne cette réaction caractéristique avec la diméthylglyoxime.

Dans les mêmes conditions, l'or donne des lamelles jaune pâle.

Remarque :

On peut aussi utiliser la méthode de broyage d'Isakov : on broie du chlorure de palladium avec quelques fragments de diméthylglyoxime, en humectant légèrement, et une teinte jaunâtre apparaît.

OSMIUM

*** Mise en évidence par la thiourée**

(d'après Isakov, 1955)

Exécution :

On utilise un dispositif analogue à celui utilisé pour la méthode de Marsh.

Le minéral est broyé, puis mélangé à 5 fois plus du mélange chlorure – nitrate d'ammonium. Le mélange est placé dans la partie (1). Dans le piège (2), on place de cristaux de thiourée ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) avec un peu d'acide chlorhydrique dilué (1/2).

On chauffe la partie (1) quelques minutes : il y a dégagement de OsO_4 gazeux.

En présence d'osmium, une teinte rougeâtre apparaît en (2), due à l'interaction entre OsO_4 et la thiourée.

Remarque :

En présence de ruthénium, l'essai à la thiourée donne une teinte bleue qui vire au rose par addition d'ammoniaque. Il y a donc risque d'interférence. En présence de ruthénium, on utilisera donc le test suivant pour l'osmium (d'après Isakov, 1955) :

Le minéral est broyé, mélangé à 5 fois plus de mélange chlorure – nitrate de NH_4 .

On introduit le mélange dans la partie (1) d'un appareil de Marsh, et on met un peu de soude dans le piège (2). On chauffe la partie (1) : OsO_4 se volatilise et forme avec NaOH un composé de $\text{NaOsO}_4(\text{OH})$. Une couleur jaune ou brunâtre se développe.

IRIDIUM

*** Mise en évidence de l'iridium en présence d'autres minéraux du type platine par le chlorure de potassium** (d'après Chamot et Mason, 1953)

Exécution :

Le minéral est traité par fusion ou par l'eau régale.

On reprend à plusieurs reprises dans l'acide chlorhydrique concentré, on dilue un peu, et on ajoute du chlorure de potassium.

Le platine forme des octaèdres orange (K_2PtCl_6).

L'iridium forme des octaèdres rouge sombre (K_2IrCl_6).

La réaction est encore plus nette avec le chlorure de rubidium.

Les deux minéraux forment, ensemble, des précipités de couleurs intermédiaires.

Avec le chlorure d'ammonium, l'iridium forme une solution rouge, et le platine un précipité jaune.

Avec le nitrate de thallium, on obtient pour le platine un précipité net d'octaèdres jaunes, et pour l'iridium une floculation vert sombre.

Le palladium donne avec KCl des octaèdres rouges. En présence de palladium, le platine forme des octaèdres bruns au lieu de jaune-orangé.

PLATINE

Les minéraux du platine sont le plus souvent des associations complexes avec le palladium, l'osmium, l'iridium, le ruthénium, le rhodium, l'or,...

*** Mise en évidence par le sulfate de potassium**
(d'après C. Guillemin, 1953)

Cette méthode est basée sur la réaction du platine IV : $(\text{PtCl}_6)^{2-} + 2\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{PtCl}_6\text{K}_2 \downarrow$

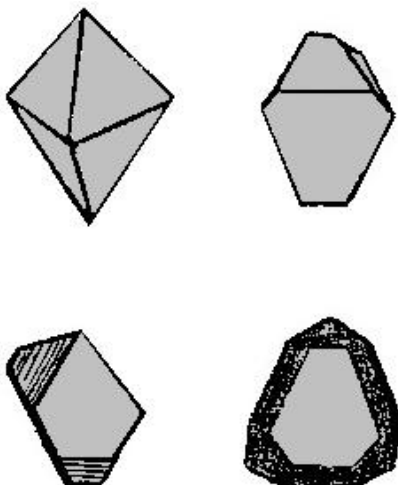
La sensibilité de la réaction augmente par addition d'alcool éthylique.

Exécution :

Le minéral est décomposé dans un fondant, puis mis en solution dans l'eau régale, et repris dans l'acide chlorhydrique 1/20. Après filtration, on ajoute à la solution un cristal de sulfate de potassium.

Le précipité est formé d'octaèdres jaunes de PtCl_6K_2 .

Aspect des cristaux du précipité :



Grossissement : x 300

Remarques :

- * Le palladium colore les octaèdres en rouge.
- * L'iridium donne des octaèdres noirs (K_2IrCl_6).

*** Mise en évidence par l'iodure de potassium**
(d'après Isakov, 1955)

Principe :

Le minéral est d'abord décomposé par broyage avec le mélange nitrate d'ammonium (1 partie) – chlorure d'ammonium (2 parties). Le platine, s'il est présent, forme le composé $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$. Par broyage avec l'iodure de potassium se forme le composé $\text{PtI}_6(\text{NH}_4)_2$, de coloration noire rougeâtre.

Exécution :

Le minéral est broyé avec le mélange chloronitraté, que l'on chauffe : il prend une coloration jaune par

formation de $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ si le platine est présent. On prélève un peu de composé obtenu, que l'on broie avec un fragment de KI, et on humecte très légèrement : une teinte rouge à rouge noirâtre se développe en présence de platine.

Interférences éventuelles :

- L'interférence la plus grave se produit avec le palladium : par décomposition avec le mélange chloronitraté, PdCl_4 se forme. Par broyage avec KI, apparaît PdI_2 , avec une coloration noirâtre qui devient brune si l'on dilue par broyage PdI_2 dans un excès de KI.

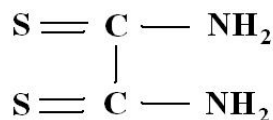
- L'osmium, dans l'appareil de Marsh, avec, en (1) le minéral broyé avec le mélange chloronitraté et en (2) quelques grains de KI humectés d'acide sulfurique, fait apparaître au chauffage une teinte verte (H_2OsI_4), puis brune en (2).

- Le plomb peut donner, par réaction avec KI au cours du broyage, un composé PbI_2 de coloration jaunâtre. L'argent et le thallium réagissent de même, mais ces deux derniers éléments peuvent être éliminés par complexation avec le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

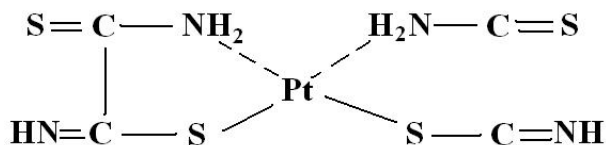
*** Mise en évidence par l'acide rubéanique**
(d'après Wenger et Monnier, 1955)

Principe :

L'acide rubéanique forme un complexe avec le platine IV, de la forme suivante :



Acide rubéanique



Complexe

Exécution :

Le minéral est amené en solution chlorhydrique acide. On ajoute une goutte de solution à 0,02% dans l'acide acétique de l'acide rubéanique. Une coloration rouge violacé se forme si le platine est présent.

Interférences éventuelles :

La réaction est sensible, mais peut être gênée par de fortes concentrations d'or, de ruthénium, ou de palladium.

MÉTAUX DE TROISIÈME TRANSITION

CUIVRE

* **Mise en évidence par le réactif de Montequi**
(d'après C. Guillemin, 1953)

Exécution :

La solution testée est nitrique au 1/7.

On ajoute quelques gouttes de réactif de Montequi : en présence de cuivre, il se forme des dendrites jaune soufre, des groupements en « fleur de mimosa ».

Remarque :

Des interférences se produisent avec le cobalt et le nickel en forte proportion.

- Avec le cobalt : on obtient pour le cuivre des dendrites et aiguilles arrondies verdâtres, avec des prismes bleus souvent groupés en sphères (cobalt).

- Avec le nickel : on obtient à la fois des globules bleuâtres caractérisant le nickel, et les cristallites du cuivre à faible concentration (aiguilles ovalisées jaunes).

Interférences éventuelles - Minéraux testés :

- Covellite (CuS) : précipité caractéristique.

- Bornite (Cu_5FeS_4) et chalcopryrite (CuFeS_2) : solution colorée en rouge, précipité jaune indistinct, poussiéreux.

- Chalcostibite (CuSbS_2) : précipité caractéristique.

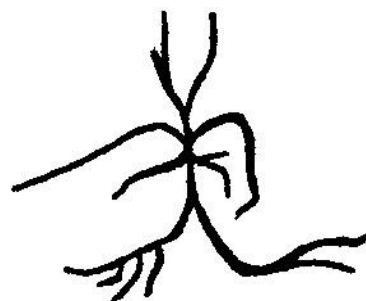
- Azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO})_2(\text{OH})_2$) et malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO})_3(\text{OH})_2$) : précipité caractéristique (l'obtention de nitrate de cuivre, vert, est déjà caractéristique).

- Olivénite ($\text{Cu}^{2+}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$) : précipité caractéristique.

- Pseudomalachite ($\text{Cu}^{2+}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$) : précipité caractéristique.

- Aurichalcite ($(\text{Zn,Cu}^{2+})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) : précipité caractéristiques du cuivre et du zinc.

- Adamite ($\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$) cuprifère (Laurion) : la solution, du fait de la présence d'un peu de fer, prend une coloration ocre. Le zinc donne un précipité typique, mais noir, le cuivre des précipités jaunes d'aspect particulier :



Grossissement : x 200

- Dioptase ($\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18.6}\text{H}_2\text{O}$) et chrysocolle ($(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$) : le précipité est très typique.

Remarque :

La réaction avec le Montequi s'avère parfaitement adaptée à la mise en évidence du cuivre dans les shales cuprifères.

* **Autre méthode**

Les minéraux porteurs de cuivre réduits en poudre, humectés d'acide chlorhydrique concentré, donnent à la flamme une coloration vert franc intense.

ARGENT

* Mise en évidence par l'acide chlorhydrique

Principe :

L'essai est basé sur la formation de chlorures par addition d'HCl à la solution nitrique du minéral : Ag, Pb, Hg, Tl précipitent sous forme de chlorures blancs.

Exécution :

Le minéral est mis en solution nitrique. On ajoute une goutte de HCl concentré, il se forme un précipité blanc. S'il s'agit de chlorure d'argent, le précipité a un aspect cailleboté, et il noircit à l'air.

On traite le précipité par l'ammoniaque, et on laisse s'évaporer la solution : de très petits cristaux cubiques se forment (chlorure d'argent).

Par addition de NH_4OH , le précipité de Hg_2Cl_2 noircit (formation de Hg^0).

Remarques :

* Le cuivre peut gêner la réaction : pour s'en débarrasser, filtrer le précipité cailleboté, le laver avec HNO_3 1/7, puis à l'eau, et reprendre l'essai.

Pour se débarrasser du tellure qui gêne aussi, on lave avec HCl 1/5.

* Ce test permet de déceler l'argent dans les galènes (jusqu'à 0,05% d'argent).

Pour cela, on précipite le et l'argent par HCl sur la solution nitrique, et on ajoute l'ammoniaque sur le précipité. Seul l'argent passe en solution dans l'ammoniaque. On filtre et on évapore la solution.

D'autre part, PbCl_2 est soluble dans l'eau chaude et pas AgCl .

OR

* Mise en évidence par le réactif de Montequi (d'après C. Guillemin, 1953)

Exécution :

Le minéral pulvérisé attaqué à l'eau régale est mis en solution nitrique au 1/7 (l'or est sous forme HAuCl_4).

On ajoute quelques gouttes de réactif de Montequi à la solution : en présence d'or, un précipité amorphe blanchâtre à beige se forme.

Remarques :

* L'argent est souvent lié à l'or (électrum, petzite, sylvanite,...), et donne un précipité de très petits cristaux (on peut l'éliminer sur la solution nitrique par addition d'acide chlorhydrique et filtration).

* Le plomb, présent dans des minéraux du type nagyagite, n'y est pas en concentration suffisante pour former un précipité.

* Mise en évidence par le réactif pyridine – bromhydrique (d'après C. Guillemin, 1953)

Limite de sensibilité : 0,01% d'or.

Exécution :

Cette réaction est la plus caractéristique.

Ce réactif est composé d'un volume de pyridine pour 9 volumes d'acide bromhydrique à 40%.

Le minéral est attaqué à l'eau régale. Le tellure est éliminé par lavage du résidu par HCl 1/5.

Sur le résidu d'attaque, on met une goutte d'eau, puis une du réactif. En présence d'or, on obtient des cristaux aciculaires un peu dendritiques, des lamelles rectangulaires de petite taille, des prismes, de coloration brun-jaune, orange, rougeâtre.

Aspect des cristaux obtenus avec l'or :



Avec un grossissement de x 50, les cristallites ont une taille apparente de plusieurs mm.

Remarques :

* La goutte de solution doit être suffisamment concentrée.

* L'acide bromhydrique doit être en excès.

* Le plomb donne, par cette réaction, de longues aiguilles incolores (on peut le séparer par HCl).

* L'argent donne un précipité granuleux blanc (élimination également par l'acide chlorhydrique).

* Mise en évidence par la thiourée

Certains minéraux de la mine du platine renferment de l'or. Le test de la thiourée peut mettre sa présence en évidence.

Exécution :

Le minéral est en solution chlorhydrique concentrée. On ajoute lentement une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré, puis un fragment de thiourée.

A froid, l'or forme un précipité granuleux orangé, des lamelles hexagonales, des agrégats foliacés, parfois de petites dendrites rouge-orangé.

ZINC

*** Mise en évidence par le réactif de Montequi**
(d'après C. Guillemin, 1953)

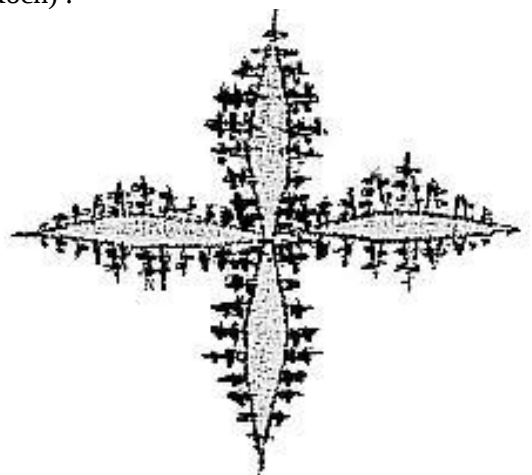
Limite de sensibilité : 0,02% de zinc.

Principe :

Le zinc, en solution nitrique, forme avec le réactif de Montequi un précipité formé de cristallites de $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ associés en croix duvetées.

Exécution :

Le minéral est mis en solution nitrique 1/7. On ajoute une ou deux gouttes de réactif de Montequi. En présence de zinc, des cristallites d'aspect typique se forment (bel exemple d'objet fractal, de type courbe de Koch) :



Grossissement : x 200

Si la solution est trop concentrée en zinc, la forme des cristaux devient indistincte. Il faut diluer la solution testée, et recommencer l'essai.

Interférences éventuelles – Minéraux testés :

- Le fer colore les cristallites formés en noir. On peut l'éliminer en le précipitant par l'ammoniaque, et en testant pour le zinc le résidu d'évaporation de la solution filtrée. Toutefois, cette précaution n'est généralement pas nécessaire : des essais effectués sur des sphalérites très ferrifères (*marmatite*) ont montré que l'aspect des cristallites de $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ reste discernable au grossissement x 50. Il est d'ailleurs possible d'estimer ainsi grossièrement la teneur en fer

des sphalérites, selon l'intensité de la coloration rouge de la solution.

- Le cuivre, en faible concentration, colore en violacé les cristaux de $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$; si Cu et Zn sont en proportions voisines, on observe les deux types de cristaux de $\text{CuHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$.

- Le cobalt gêne davantage la réaction : lorsque la concentration en cobalt est faible, les cristaux de $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ sont simplement colorés en bleu. Si Co et Zn sont en concentrations voisines, les cristaux caractéristiques du zinc ne sont pas observables. On peut alors éliminer le cobalt en évaporant la solution, en reprenant le résidu dans l'acide acétique 1/100, en ajoutant un peu de nitrite de potassium solide, et en chauffant alors jusqu'à obtention d'un précipité de cobaltonitrite de potassium. On recherche alors le zinc dans la solution filtrée.

Le zinc a pu être mis en évidence dans les minéraux suivants :

- Sphalérite (ZnS) (et marmatite)
- Smithsonite (ZnCO_3) et hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$)
- Adamite ($\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$), descloizite ($\text{PbZn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$)
- Hémimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (après fusion carbonatée)
- Mélange hémimorphite + smithsonite (calamine) (après fusion carbonatée)
- Mélange sphalérite + greenokite ($\text{ZnS} + \text{CdS}$) : les cristallites obtenus sont de petite taille, blanchâtres, d'aspect peu caractéristique).



Grossissement : x 600

CADMIUM

Les minéraux du cadmium sont assez rares, à l'exception de la greenockite (CdS). On peut cependant citer la monteponite (CdO) et l'otavite (CdCO₃).

* Mise en évidence par le sulfure de sodium

La littérature ne donne pas jusqu'à présent de test simple spécifique pour le cadmium. La plupart des tests cités donnent de fortes interférences avec le zinc et le cuivre, ou sont même totalement inadaptés à la détection du cadmium.

Les tests les plus adaptés semblent être ceux qui reposent sur la formation de sulfure de cadmium jaune.

Principe :

Le sulfure d'hydrogène H₂S donne avec l'ion Cd²⁺ en solution légèrement alcaline un précipité jaune citron de CdS insoluble dans l'ammoniaque concentré dans le sulfure de sodium (différence avec les sulfures d'arsenic).

Exécution :

A la solution aqueuse, faiblement ammoniacale, du minéral, on ajoute un grain de Na₂S. En présence de cadmium, un précipité jaune citron de sulfure de cadmium se forme.

Le zinc donne un précipité blanc de sulfure de zinc.

Le nickel un précipité noir de NiS.

Le mercure un précipité noir de HgS (que l'on peut redissoudre dans le sulfure de sodium).

Le fer un précipité noir de sulfure de fer (le fer sera éliminé par l'ammoniaque, car le cadmium, précipité aussi, reformera ensuite un complexe avec l'ammoniaque).

Le cuivre forme aussi un sulfure (CuS), qui peut être éliminé de la solution, tout comme le nickel, par l'action du cyanure de potassium (KCN) :

On ajoute NH₄OH à la solution jusqu'à complexer le cuivre et le cadmium (Cu(NH₃)₄²⁺ et Cd(NH₃)₄²⁺). On fait agir sur le mélange KCN en excès, jusqu'à disparition de la coloration bleue due à Cu(NH₃)₄²⁺. Cu(NH₃)₄²⁺ se transforme en Cu(CN)₄³⁻ beaucoup plus stable. Lorsqu'on ajoute Na₂S, seul CdS précipite.

Interférences éventuelles - minéraux testés :

La greenockite donne un précipité jaune bien caractéristique.

Les mélanges greenockite - sphalérite donnent des précipités jaune pâle.

Pour les sphalérites cadmifères, la méthode n'est pas valable : le précipité blanc dû au zinc masque totalement celui dû au cadmium.

* Mise en évidence par le chlorure de césium (d'après Chamot et Mason, 1953)

Limite de sensibilité : 0,5% de cadmium.

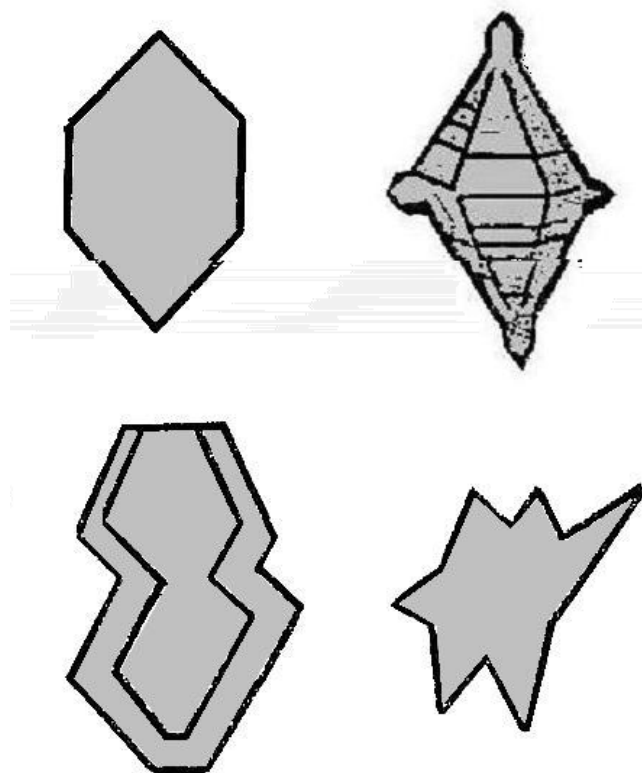
Le zinc ne fournit pas de précipité avec le chlorure de césium, sauf parfois lorsque l'on évapore presque totalement la solution : des tablettes et prismes mal formés peuvent apparaître. Ils ont de fortes couleurs de polarisation.

Exécution :

Le minéral est mis en solution chlorhydrique 1/5, et on ajoute un cristal de CsCl.

En présence de cadmium, on obtient de petites dipyramides hexagonales, des lamelles hexagonales dans le fond de la coupelle, des macles à apparence de prismes hexagonaux dipyramidaux allongés, striés.

Aspects typiques :



Grossissement : environ x 130

Remarque :

Le précipité caractérisant le cadmium se forme rapidement. Par contre, en présence de fer (marmatites), il se produit tardivement une précipitation de lamelles hexagonales et d'octaèdres jaunes.

* Mise en évidence par le réactif de Montequi

(d'après Chamot et Mason, 1955)

Principe :

Le test repose sur la formation d'un précipité de $\text{CdHg}(\text{SCN})_4$. La limite de sensibilité est de 0,02% de cadmium.

Les interférences avec d'autres éléments sont très nombreuses, la plus grave étant celle avec le zinc.

Exécution :

Une goutte de réactif de Montequi est ajoutée à la solution nitrique 1/7 du minéral.

Le cadmium pur en solution nitrique donne un précipité formé de prismes incolores, avec une extrémité pyramidale et l'autre tronquée. On observe des cavités aux deux extrémités.

Aspect typique :



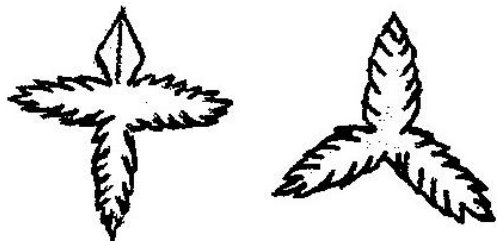
Grossissement : x 200

Le précipité se forme assez lentement.

Lorsque la concentration en zinc augmente, les cristaux observés sont ceux du zinc, plus ou moins modifiés.

Lorsque le cadmium et le zinc sont en proportions voisines, les cristaux ont des formes mixtes.

Aspect typique :



Grossissement : x 150

Lorsque la concentration en zinc devient nettement plus importante que celle du cadmium, les cristallites du précipité prennent l'aspect de ceux observés pour le zinc pur, mais les branches sont souvent courbes, avec une forme rappelant celle observée dans le précipité dû au cobalt.

Aspect typique :



Grossissement : x 300

Cette méthode ne permet pas une détection efficace du cadmium en présence de zinc.

Beaucoup d'autres méthodes, comme par exemple celle proposée par Isakov en 1955 utilisant la diphénylcarbazine, ne sont absolument pas spécifique, le zinc donnant exactement la même réaction (le minéral réduit en poudre est mis en solution par H_2SO_4 concentré. On recueille le sulfate de cadmium, et on le broie avec de la diphénylcarbazine. Le mélange est soumis à l'ammoniaque concentrée, et le cadmium est mis en évidence par l'apparition d'une teinte violacée).

MERCURE

*** Mise en évidence par le nitrate de cobalt et le sulfocyanure de potassium**

(d'après C. Guillemin, 1953)

Exécution :

Le minéral est mis en solution dans HNO_3 concentré. On reprend par HNO_3 1/10, on filtre, on ajoute un cristal de nitrate de cobalt, puis un cristal de thiocyanate de potassium : un précipité se forme en présence de mercure, composé de prismes bleus parfois groupés en étoiles ou en sphérules radiées (thiocyanate de mercure et de cobalt).

Aspect typique :



Etoiles à branches ramifiées, inégales, non coplanaires.

Grossissement : x 200

Remarques :

* Le test s'est révélé très efficace dans le cas du cinabre. Par contre, l'essai réalisé sur un minéral stibine - cinabre n'a pas montré l'apparition des cristallites caractéristiques du mercure, mais l'apparition d'une coloration orangée et une floculation rougeâtre : il semble que l'antimoine empêche la réaction caractéristique.

* Le fer donne une coloration rouge sang, et parfois un précipité peu abondant d'acicules.

*** Mise en évidence par test de fluorescence**

Les vapeurs de mercure absorbent le rayonnement UV court. Un écran fluorescent est fabriqué en saupoudrant un carton recouvert de colle avec de la poudre de willémité.

On chauffe le minéral placé entre l'écran et une lampe UV.

En présence de mercure, des ombres se forment sur l'écran.

FAMILLES DU BORE ET DU CARBONE

BORE

Le bore est présent dans certains silicates (tourmaline, axinite, datolite,...), et surtout dans les borates (BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BO_3^{3-} , $\text{B}_6\text{O}_{11}^{4-}$, etc...), tous solubles dans l'eau froide.

* Mise en évidence par coloration d'une flamme

Exécution :

Le minéral pulvérisé est fondu avec une perle de bisulfate de potassium, et on ajoute un peu de fluorure de calcium à la perle. Celle-ci, exposée au chalumeau, donne une coloration verte à la flamme.

* Méthode analogue

Exécution :

Le minéral broyé est mélangé à de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool éthylique (en excès). Le mélange est enflammé : on observe une coloration verte nette de la flamme si le minéral est un borate (combustion d'un ester éthylborique).

* Mise en évidence du bore au moyen du papier de curcumin

Exécution :

Le minéral est mis en solution chlorhydrique diluée. On dépose une goutte de la solution sur le papier de curcumin : une couleur rose à rose violacé

apparaît en présence de bore, lorsque la solution s'évapore.

Remarque :

Cette couleur rose peut apparaître avec le molybdène, le titane, les niobotantalates. Pour confirmer la présence de bore, on imbibe le papier séché avec une solution à 1% de soude : si le bore est présent, la couleur rose évolue en bleu, puis en violet. Cette coloration bleue est fugitive.

Il est préférable d'effectuer un test blanc, cette méthode étant très sensible.

* Mise en évidence par le chlorure de mercure (d'après Isakov, 1955)

Exécution :

Le minéral est broyé, on ajoute un peu de chlorure de mercure, on broie encore, et on humecte très légèrement. En présence de bore, il y a formation de taches de coloration « rouille » à « sang de boeuf ».

Il ne faut surtout pas noyer la poudre dans un excès d'eau, ni broyer après l'addition d'eau.

Remarque :

La calcite provenant de l'altération des borates montre très souvent une fluorescence blanc jaunâtre aux UV.

ALUMINIUM

* Mise en évidence par le nitrate de cobalt

Principe :

On utilise la propriété du nitrate de cobalt de donner, après calcination, une couleur bleue aux minéraux contenant de l'aluminium. Ce test n'est fiable qu'avec des minéraux difficilement fusibles : les minéraux fusibles forment en effet des verres colorés en bleu par les oxydes de cobalt, et d'autre part, le minéral doit être évidemment de couleur très claire.

Exécution :

Un petit fragment du minéral à tester est monté sur fil de platine. On le calcine quelques minutes en flamme oxydante, puis on le trempe dans une solution diluée à 10% de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, et le minéral est calciné à nouveau en flamme oxydante. Il est parfois nécessaire de refaire ces opérations plusieurs fois.

En présence d'aluminium, une coloration bleu pâle se développe.

Minéraux testés :

Aluminite : $\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Crandallite : $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Kaolinite : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Remarque :

D'autres minéraux peuvent se colorer dans les mêmes conditions :

- Hémi morphite : en bleu
- Minéraux porteurs de magnésium : en rose
- Minéraux porteurs de zirconium : en rose violacé

* Mise en évidence par le sulfate de césium

(d'après C. Guillemin, 1953) :

Limite de sensibilité : 0,05 à 0,02%

Exécution :

Le minéral pulvérisé est mis en solution chlorhydrique 1/10. On ajoute un peu d'ammoniaque pour former des hydroxydes, le résidu est lavé à l'eau distillée, puis incomplètement dissous dans H_2SO_4 1/20.

On place alors un petit cristal de sulfate de césium en bordure de la goutte, et un cristal d'alun de césium au centre de la goutte. En présence d'aluminium, se forment au contact de l'alun de césium de petits

cristaux incolores octaédriques ou à formes dérivées, ou bien des dendrites si la solution est trop concentrée. Le composé précipité a pour formule $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

En présence de fer, les cristaux précipités ont une coloration brune (l'alun de césium et de fer ne se forme que si la concentration en fer est élevée).

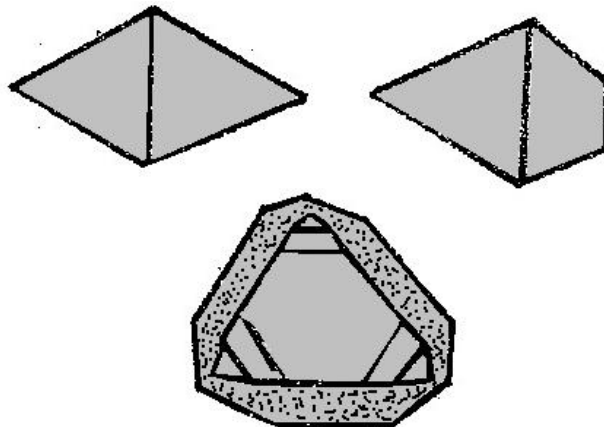
D'autres éléments peuvent réagir dans les mêmes conditions (fer, chrome, manganèse, titane, thallium). On obtient alors des cristaux octaédriques, toujours colorés (en cas de doute, il est assez aisé d'effectuer un essai caractéristique sur les minéraux précipités).

Remarque :

Le cristal d'alun de césium sert de germe, il est indispensable dans les conditions habituelles.

Interférences éventuelles – minéraux testés :

- Aluminium métallique : la réaction est très nette, les cristaux ont un aspect caractéristique.



Grossissement x 200

- Aluminite ($\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) : le précipité formé est caractéristique.

- Bauxite : le précipité est caractéristique, mais les octaèdres ont une coloration jaunâtre due au fer.

- Stichtite ($\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) :

L'addition d'ammoniaque provoque l'apparition d'une floculation jaune citron, mais la suite du test n'a pas donné de résultat net.

- Rhodocrosite (MnCO_3) : les cristaux octaédriques n'apparaissent qu'à l'évaporation.

THALLIUM

* **Mise en évidence par le réactif de Montequi**
(d'après C. Guillemin, 1953)

Principe :

Avec le réactif de Montequi, le thallium forme un précipité de $\text{TlHg}(\text{SCN})_4$.

Limite de sensibilité : 0,02% de thallium.

Exécution :

A la solution nitrique 1/7 du minéral, on ajoute deux gouttes de réactif.

Le précipité est formé de cristaux aciculaires, groupements étoilés, minuscules tétraèdres, et cristaux lamellaires.

Remarques :

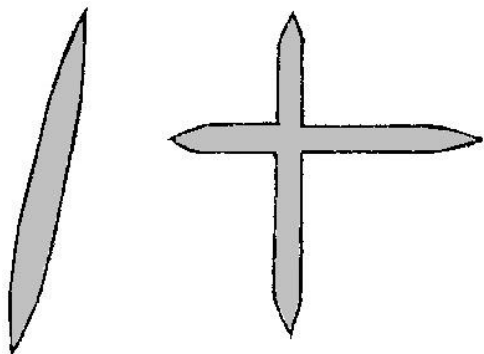
* Le cuivre et le zinc, en fortes proportions, masquent totalement la présence du thallium.

* Dans l'ensemble de ses minéraux connus, le thallium est facile à mettre en évidence par ce test, y compris dans la routhiérite, de formule $\text{Hg,Zn}(\text{As,Sb})\text{S}_3$, où le thallium est largement en excès par rapport au cuivre ($\text{Tl}/\text{Cu} \approx 5$) et au zinc ($\text{Tl}/\text{Zn} \approx 10$).

Essais effectués :

- Nitrate de thallium

Aspect des cristaux obtenus :

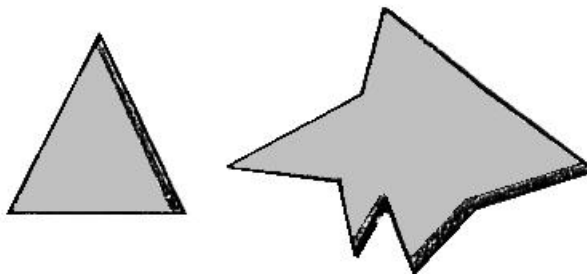


Grossissement : x 250

- Mélange cuivre - thallium (nitrates) (dans un rapport proche de 1) : le précipité dû au cuivre est abondant, d'aspect granuleux. Celui dû au thallium est caractéristique.

- Mélanges thallium - mercure (nitrates) et thallium - plomb (nitrates) (dans un rapport proche de 1) : on observe un précipité granuleux blanc et de nombreux cristaux incolores très brillants, à contour assez irrégulier, souvent lamellaires.

Aspect typique :



Grossissement : x 250

- Mélanges thallium – fer (nitrates) (fort excès de fer), thallium – antimoine (nitrates) (rapport proche de 1), et thallium – arsenic (nitrates) (rapport proche de 1) : abondant précipité de cristaux d'aspect micacé, très brillants. Le plomb semble un peu inhiber la réaction.

- Routhiérite et laffittite (Jas-Roux, Hautes-Alpes), lorandite et raguinite (Allchar, Yougoslavie) : l'aspect du précipité est assez typique : formes lamellaires brillantes, baguettes incolores typiques, et formes étoilées (groupements de cristaux aciculaires blancs).

CARBONE

* Caractérisation des carbonates

La caractérisation est basée sur le fait qu'en présence d'acide, ils se décomposent avec dégagement de CO_2 (effervescence). Beaucoup de carbonates font effervescence avec les acides à froid (calcite, aragonite, smithsonite, cérusite (acide nitrique), strontianite, witherite, malachite, etc...).

Certains carbonates basiques ne font effervescence qu'à chaud (magnésite, dolomite, sidérite, etc...).

D'autres carbonates (carbonates de terres rares, etc...) ne montrent qu'une très faible effervescence, mais l'opération peut être améliorée en opérant dans la gélatine.

L'effervescence peut se produire - rarement - avec d'autres minéraux que les carbonates. Si le cas est douteux, on peut utiliser un test de caractérisation avec le chlorure de baryum : le minéral pulvérisé est attaqué par HCl concentré. On ajoute une goutte d'ammoniaque, puis un fragment de chlorure de baryum. En présence de l'anion CO_3^{2-} se forme un précipité blanc abondant de carbonate de baryum.

Remarque :

* Différenciation calcite / aragonite : l'aragonite pulvérisée, additionnée à une solution bouillante de nitrate de cobalt, prend une coloration violacée (la strontianite et la witherite réagissent de même), à la différence de la calcite qui ne prend pas de coloration, ou tardivement une coloration bleu verdâtre.

* Caractérisation des oxalates

Les oxalates constituent un groupe de minéraux assez peu répandus. Ils n'ont guère été observés qu'associés à des formations carbonées, ou bien, très rarement, dans certains filons métallifères (conditions réductrices).

Exécution :

A la solution d'oxalate, on ajoute quelques fragments de chlorure de calcium. Il se forme un précipité blanc d'oxalate de calcium, qui est insoluble dans l'acide acétique (différence avec les phosphates), mais soluble dans l'acide chlorhydrique concentré d'où l'ammoniaque le précipite.

La calcination d'un oxalate conduit à la formation du carbonate.

* Caractérisation des bitumes et asphaltes

L'odeur dégagée à la combustion est en général suffisante. D'autre part, ces substances sont solubles dans les solvants organiques usuels (chloroforme, etc...).

* Graphite et graphitoïdes

Le graphite s'observe soit dans un contexte métamorphique, soit associé à des sulfures dans les filons métallifères.

La matière organique tend parfois à une structure graphitique dans certaines formations carbonées.

D'autre part, la matière organique à structure graphitoïde (pavages aromatiques) est parfois associée à divers organophiles (uranium, vanadium, molybdène, cuivre, etc...).

Il existe un test, d'exécution assez simple, permettant de caractériser la matière organique évoluée vers une structure de type graphite.

Exécution :

Le graphite, pulvérisé et chauffé doucement avec un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potassium, donne un composé jaune cristallisé.

La matière organique non organisée ne réagit pas.

SILICIUM

* Mise en évidence du silicium dans les silicates par le fluorure de sodium et le chlorure de sodium (d'après P. E. Wenger, 1955)

Exécution :

Le minéral est broyé, puis mélangé avec un peu de fluorure de sodium solide et d'acide sulfurique concentré, dans un petit creuset de plomb.

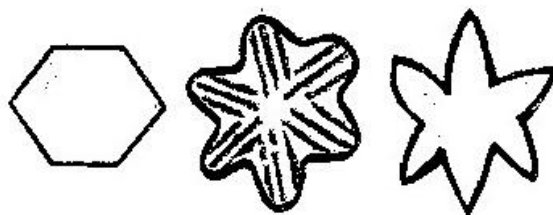
Le creuset est recouvert à l'aide d'une lamelle de plastique incolore, sur laquelle a été déposée une goutte de solution aqueuse à 1% de chlorure de sodium.

Le creuset est chauffé quelques minutes.

Si le minéral testé contient du silicium (silicate), de petits cristaux hexagonaux roses se forment dans la goutte suspendue : il s'agit de cristaux de Na_2SiF_6 .

La réaction est absolument spécifique pour tous les silicates.

Aspect typique des cristallites du précipité :



Grossissement : x 250

ETAIN

L'étain est un élément oxyphile : son minéral le plus fréquent est la cassitérite (SnO_2), les niobotantalites, wolframites, et les minéraux des terres rares, en contiennent fréquemment.

Certains sulfures renferment de l'étain : canfieldite (Ag_8SnS_6), cylindrite ($(\text{Pb}, \text{Sn}^{2+})_8\text{Sb}_4\text{Fe}_2\text{Sn}^{4+}_{15}\text{S}_{27}$), franckeite ($\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{FeSn}_2\text{S}_{14}$), stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), stannoidite ($\text{Cu}_8(\text{Fe}, \text{Zn})_3\text{Sn}_2\text{S}_{12}$), etc... On connaît aussi quelques rares silicates, comme la stokesite ($\text{CaSnSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) par exemple, et des borates.

I) Mise en évidence de l'ion Sn^{2+} dans les solutions

*** Mise en évidence par la diméthylglyoxime**

Principe :

On réduit le chlorure ferrique en chlorure ferreux :
 $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$

Exécution :

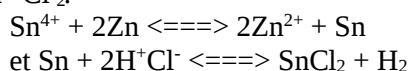
Le minéral est mis en solution chlorhydrique (concentrée). A cette solution, on ajoute quelques gouttes d'une solution de chlorure ferrique, et un peu de fluorure de sodium solide, qui forme un complexe avec le Fe III résiduel. On alcalinise ensuite la solution par l'ammoniaque, puis on ajoute un peu de diméthylglyoxime solide. Un précipité rouge se forme en présence de Sn^{2+} .

Le seul élément éventuellement gênant est le nickel, qui donne un précipité rosé en présence de diméthylglyoxime, mais sans que l'on ait besoin d'ajouter du Fe III.

Remarque :

Si l'étain n'est pas présent sous la forme Sn^{2+} , on peut cependant utiliser cette réaction en ramenant l'ion présent à l'état d'oxydation Sn^{2+} .

Il suffit pour cela de décomposer le minéral étudié par action de l'acide chlorhydrique concentré et du zinc métallique à chaud : l'étain réduit à l'état métallique se redissout dans l'acide chlorhydrique en $\text{Sn}^{2+}\text{Cl}_2$:



*** Mise en évidence par formation du « bleu de Turnbull »** (d'après E. H. Riesenfeld, 1940)

Principe :

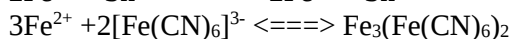
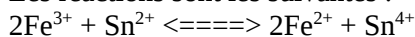
La réaction utilisée correspond à la formation de « bleu de Turnbull » : $\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$.

Exécution :

A la solution chlorhydrique du minéral, on ajoute un peu de chlorure ferrique et de ferrocyanure de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

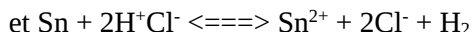
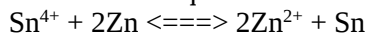
Si l'étain II est présent dans la solution, on obtient un précipité bleu dit « bleu de Turnbull ».

Les réactions sont les suivantes :



Remarque :

Comme indiqué précédemment, si l'étain n'est pas sous forme Sn^{2+} , mais sous forme Sn^{4+} , on pourra exécuter cette réaction en amenant Sn^{4+} à l'état Sn^{2+} par le zinc métallique en solution chlorhydrique :



II) Mise en évidence de l'ion Sn^{4+} par le chlorure de rubidium ou le chlorure de césium

(d'après E. M. Chamot et C. W. Mason, 1953)

Limite de sensibilité : 0,02% d'étain

L'étain doit être sous forme Sn^{4+} en milieu chlorhydrique (si l'ion Sn^{2+} est présent, il faudra l'oxyder par H_2O_2 en milieu chlorhydrique).

Avant d'effectuer le test, il est nécessaire de précipiter les éléments donnant des chlorures insolubles (plomb, mercure, argent, etc...) et d'éliminer ce précipité.

Principe :

L'étain en solution chlorhydrique 1/5 donne, avec le chlorure de césium ou de rubidium, un précipité de minuscules cristaux octaédriques de $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{RbCl}$ ou $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CsCl}$.

Exécution :

Le minéral est décomposé par attaque nitrique concentrée, ou par fusion avec KHSO_4 et reprise du produit de fusion dans l'acide nitrique concentré.

L'attaque par l'acide nitrique concentré suivie d'une reprise par l'acide nitrique 1/7, fournit un résidu insoluble granuleux blanc : il s'agit d'un oxyde hydraté d'étain.

Le chlorure de césium fournit des précipités avec de nombreux éléments susceptibles d'être présents dans ses types de minéraux : antimoine (lames hexagonales, étoiles), arsenic (lamelles hexagonales et cristaux mal définis), plomb (dendrites, cristaux octaédriques, en croix), cuivre (aiguilles rougeâtres), fer (lamelles hexagonales, octaèdres, aiguilles jaunes).

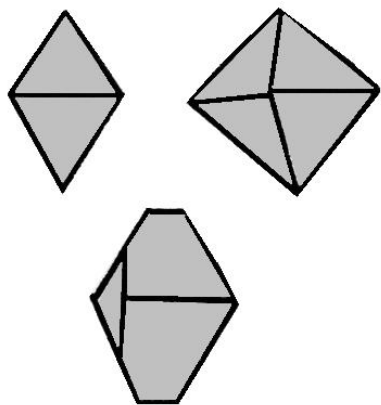
Il est donc absolument nécessaire de séparer le plus strictement possible l'étain. Pour cela, le minéral est décomposé par l'acide nitrique concentré, la solution évaporée, et le résidu repris au moins deux fois. L'oxyde hydraté d'étain se forme, il absorbe différents éléments : Sb, Cu, Pb, Bi, Fe, Zn.

Ce résidu insoluble est repris, lavé à deux ou trois reprises avec l'acide nitrique 1/7 pour dissoudre les produits solubles.

Le résidu d'oxyde d'étain purifié est mis en solution dans l'acide chlorhydrique concentré, puis 1/5, et on ajoute le réactif sous forme solide.

Les cristaux formant le précipité sont minuscules. En utilisant le chlorure de rubidium, leur taille sera plus importante.

Aspect des cristaux de Cs_2SnCl_6



Avec un grossissement de $\times 50$, la taille apparente ne dépasse guère le demi millimètre.

PLOMB

* Mise en évidence par l'iodure de potassium

Principe (d'après C. Guillemin, 1953) :

Le plomb en solution nitrique 1/100 donne avec KI un précipité jaune à jaune moutarde de PbI_2 (petits cristaux lamellaires très brillants).

Limite de sensibilité : 0,01% de plomb.

Exécution :

Le minéral pulvérisé est attaqué par HNO_3 concentré, puis repris dans HNO_3 1/100.

On ajoute alors un peu de KI : en présence de plomb, le précipité jaune « moutarde », constitué de paillettes étincelantes, est très caractéristique.

Remarque :

En présence de bismuth, les cristaux sont colorés en rougeâtre, ainsi que la solution.

Si l'on évapore très doucement la solution après addition du chlorure de césium, on pourra observer au centre du résidu les cristaux octaédriques caractéristique : leur taille est alors bien supérieure.

Il faut bien remarquer que cette méthode n'est pas d'une exécution très aisée, et que d'autre part, les risques d'interférences entre cations sont élevés.

III) Mise en évidence de la cassitérite par le zinc et l'acide chlorhydrique

Ce test, très connu des prospecteurs, s'effectue de la manière suivante : un grain du minéral est posé sur une plaque de zinc, et recouvert d'une goutte d'acide sulfurique concentré. Si le minéral est bien de la cassitérite, une pellicule blanc argent d'étain métallique se forme à la surface du grain sous l'effet du dégagement d'hydrogène.

Malheureusement, l'expérience montre que ce test n'est pas très spécifique : d'autres minéraux notamment la pyromorphite, l'anglésite, la wulfénite ou la cérosite donnent des réactions semblables.

Interférences éventuelles – Minéraux testés :

Le test a donné des résultats satisfaisants pour le plomb avec les minéraux suivants :

- Galène (PbS)
- Semseyite ($\text{Pb}_9\text{Sb}_8\text{S}_{21}$), boulangérite ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$)
- hydrocérusite ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), cérosite (PbCO_3)
- Phosgénite ($\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$), laurionite (PbClOH)
- Anglésite (PbSO_4), linarite ($(\text{Pb,Cu})_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$)
- Pyromorphite ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), vanadinite ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$)
- Descloizite ($\text{Pb}(\text{Zn,Cu})\text{VO}_4\text{OH}$)
- Crocoïte (PbCrO_4), stolzite (PbWO_4), wulfénite (PbMoO_4)

FAMILLES DE L'AZOTE ET DE L'OXYGÈNE

AZOTE (Nitrates)

* Mise en évidence par le nitron

(d'après E. M. Chamot et C. W. Mason, 1953)

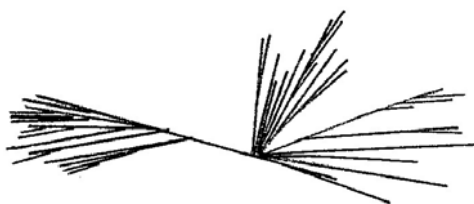
Principe :

En solution acétique, le nitron (sulfate de diphénylendanioldihydrotriazol) donne avec l'ion NO_3^- un précipité blanc (en lumière réfléchi). Les anions I^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ peuvent réagir aussi, mais les composés formés se dissolvent par un chauffage modéré.

Exécution :

Le minéral est dissout dans l'eau. La solution doit être assez diluée ; on ajoute un peu de solution de nitron dans l'acide acétique. En présence de NO_3^- , un précipité se forme.

Aspect des cristaux formés :

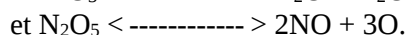
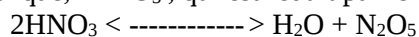


Grossissement : x 200

* Mise en évidence par le sulfate de fer II et l'acide sulfurique (d'après E. H. Riesenfeld, 1940)

Principe :

En milieu sulfurique, les nitrates forment de l'acide nitrique, H^+NO_3^- , qui est réduit par le fer II :



NO réagit avec le Fe II pour donner $\text{SO}_4\text{Fe}(\text{NO})$, qui, se dissolvant dans l'eau, lui donne une coloration rouge-brun à violacé.

Exécution :

Le minéral est amené en solution aqueuse, et la solution est concentrée. Par évaporation, on ajoute une solution saturée de sulfate ferreux. Le mélange est introduit dans un petit tube à essai, et l'on verse le long des parois quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, de façon à ce que l'acide sulfurique forme une couche sous la couche de la solution testée : au contact des deux liquides, une auréole brune se forme si l'anion NO_3^- est présent.

Remarque :

Cette réaction est très sensible (3×10^{-6} de NO_3^-). Malheureusement, elle est sujette à deux interférences importantes : Si I^- ou Br^- sont présents, I_2 ou Br_2 se dégagent, et donnent eux aussi des auréoles brunes.

PHOSPHORE

* Mise en évidence par le molybdate d'ammonium (d'après C. Guillemin, 1953)

Principe :

Le test est basé sur l'obtention d'un précipité de phosphomolybdate d'ammonium jaune.

Exécution :

Le minéral pulvérisé, attaqué par HNO_3 concentré, est dissout dans HNO_3 1/7.

On ajoute alors 3 à 4 gouttes de molybdate d'ammonium à 1,5%, et on chauffe légèrement 30 secondes. Si le minéral contient du phosphore, une coloration jaune apparaît.

Remarque :

Si la coloration jaune n'apparaît qu'après une ébullition prolongée, il ne s'agit pas de phosphore, mais d'arsenic.

Observation :

Si l'on prospecte systématiquement les phosphates sédimentaires, on peut utiliser la méthode suivante :

On trempe une esquille de la roche dans une solution d'acide nitrique 1/2, puis dans une solution de molybdate d'ammonium (12,5 g dans 100 cc d'eau). La roche devient jaune en présence de phosphore.

ARSENIC

* Mise en évidence par coloration d'une flamme

Cette méthode est surtout applicable aux sulfures ou sulfosels riches en arsenic.

Exécution :

Une esquille prélevée sur le minéral est portée dans la zone réductrice d'une flamme : en présence d'arsenic, celle-ci se colore en blanc bleuté.

Remarque :

Ce test extrêmement simple est bien adapté aux sulfures et sulfosels arsénifères. L'odeur alliagée qui se dégage pendant l'exposition à la flamme permet de distinguer l'arsenic de l'antimoine, qui colore aussi la flamme en blanc bleuté.

Malheureusement, beaucoup d'arséniates ne colorent pas nettement la flamme.

Rappelons aussi le vieux test du prospecteur : tout échantillon renfermant du mispickel (arsénopyrite), même sous forme de micro-inclusions invisibles à l'œil, dégage une odeur alliagée au choc du marteau.

Cet essai fonctionne très bien avec les quartz microcristallins noirs des zones cisailées, qui sont, comme les quartz bleutés, de bons indices de la présence d'or !

* Mise en évidence par le molybdate d'ammonium

Cette méthode n'est applicable qu'à des sulfures et sulfosels arsénifères. L'ion PO_4^{3-} réagit en effet positivement, et la méthode ne peut donc être utilisée pour les arséniates, trop ressemblants par leurs caractères extérieurs aux phosphates.

Exécution :

Le minéral est amené en solution nitrique 1/7. On ajoute à la solution 2 gouttes de molybdate

d'ammonium à 1,5% dans HNO_3 1/7. En présence d'arsenic, et après ébullition, il se forme un précipité granuleux jaune (arséniomolybdate d'ammonium en petits cristaux à formes cubiques).

* Mise en évidence par dégagement d'hydrogène arsénié (AsH_3)

1) Première méthode : utilisation de l'appareil de Marsh (d'après C. Guillemin, 1953) (voir p. 7)

Le minéral est mis en solution chlorhydrique 1/5.

En (1), placer un morceau de zinc, en (2) un coton imbibé d'acétate de plomb destiné à piéger H_2S , et en (4) un fragment de nitrate d'argent.

En (1), on ajoute un peu d'acide chlorhydrique 1/5. On joint les tubes A et B à l'aide de l'anneau adhésif.

On introduit alors en (1), par l'orifice (o), la solution testée et on rebouche.

Si l'arsenic est seul présent, le fragment de nitrate d'argent vire au jaune, puis au noir.

Si le cristal de nitrate d'argent vire directement au noir, l'antimoine ou le phosphore sont présents dans le minéral.

L'arsenic peut être mis en évidence en présence d'antimoine ou de phosphore. Pour cela, en (1), à la place du zinc et de l'acide chlorhydrique, on introduit un mélange d'aluminium et de potasse broyée : seul AsH_3 se forme alors.

On peut mettre en évidence une très faible quantité d'antimoine en présence d'un excès d'arsenic. Pour cela, il suffit d'ajouter au zinc un petit fragment de platine : si l'antimoine est présent, le platine se couvre d'un enduit noir velouté.

La détection de l'arsenic en présence d'un grand excès de fer est impossible par la méthode de Marsh (mais le fer peut être séparé par addition d'ammoniaque).

2) Deuxième méthode : détection par le chlorure mercurique (d'après P. E. Wenger et D. Monnier, 1955) :

Principe :

L'hydrogène réduit l'arsenic sous toutes ses formes en AsH_3 . AsH_3 réagit ensuite avec Hg^{2+} pour donner des composés de type $\text{AsH}_2(\text{HgCl})$, $\text{AsH}(\text{HgCl})_2$, $\text{As}(\text{HgCl})_3$, As_2Hg_3 .

Exécution :

Dans un petit tube à essai, on introduit deux gouttes de la solution testée, deux gouttes d'acide

chlorhydrique concentré, et un morceau de zinc métallique. Dans le haut du tube, on introduit un tampon imbibé de chlorure de cuivre (CuCl), qui piège H_2S et SbH_3 .

On couvre l'éprouvette avec un papier filtre imbibé d'une solution à 3% dans l'eau de chlorure de mercure (HgCl_2).

Si l'arsenic est présent, une tache de coloration jaune, ocre ou brunâtre se forme sur le filtre.

Remarque :

La présence de mercure gêne le test.

ANTIMOINE

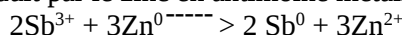
*** Mise en évidence par coloration d'une flamme**

L'antimoine donne une coloration blanchâtre à la flamme, sans dégagement d'odeur caractéristique. Ce test permet de mettre en évidence l'antimoine en présence de bismuth, de plomb (bindheimite, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{O},\text{OH})$).

L'arsenic confère aussi à la flamme une coloration blanchâtre.

*** Mise en évidence par réduction**

Principe : l'antimoine en solution acide peut être réduit par le zinc en antimoine métallique Sb^0 :



Exécution :

Le minéral est mis en solution dans l'acide chlorhydrique concentré. La solution réacidifiée à l'acide chlorhydrique est placée dans une coupelle. On y introduit un grain de zinc métallique, et un fil de platine mis en contact. L'antimoine Sb^0 se dépose sur le platine sous forme d'un enduit velouté noir.

Dans les mêmes conditions, le plomb, le bismuth et l'étain pourront donner des enduits noirâtres, mais ces enduits se redissolvent si l'on enlève le fragment de zinc, contrairement à l'enduit de Sb^0 , qui reste stable.

Le mercure donnera un enduit de petites gouttelettes argentées (Hg^0), et le cuivre un enduit rouge (Cu^0). Cette réaction semble être la plus simple et la plus spécifique pour l'antimoine.

*** Mise en évidence par le chlorure de césium et l'iodure de potassium** (d'après C. Guillemin, 1953)

Limite de sensibilité : 0,01% d'antimoine.

Principe :

L'antimoine en solution chlorhydrique, en présence de CsCl et KI , précipite en cristaux hexagonaux et en groupes étoilés rougeâtres à orangés ($\text{SbI}_3 \cdot 3\text{CsCl}$).

Exécution :

Le minéral pulvérisé est attaqué par HNO_3 concentré, puis HNO_3 1/7, et repris dans HCl 1/5.

Un cristal de CsCl et un cristal de KI sont introduits de part et d'autre de la goutte d'essai.

On constate la formation d'une auréole orangée, puis de cristaux au centre de la goutte.

Remarques :

* Dans les mêmes conditions, l'arsenic forme un précipité amorphe jaunâtre, dans lequel des cristaux, de forme étoilée, apparaissent après évaporation.

Si le minéral comprend de l'antimoine et de l'arsenic en proportions voisines, la présence de l'arsenic se trouve masquée.

* Si le minéral contient du plomb et de l'antimoine, il est difficile d'évacuer tout le plomb de la solution testée, et la mise en évidence de l'antimoine est alors difficile.

* Dans ces conditions, le bismuth forme des lamelles hexagonales rouges, et des groupements étoilés. Les cristaux caractéristiques du bismuth et de l'antimoine coexistent, et se différencient difficilement. Si l'on ajoute un peu de sulfure de sodium en solution, les cristaux octaédriques de l'antimoine disparaissent, tandis que ceux du bismuth donnent un précipité noir.

* Caractérisation de la stibine : un fragment de stibine, mis en contact d'un grain de potasse dans une goutte d'eau, prend une coloration jaune. La bismuthinite, la berthièrite, la safflorite, etc... qui peuvent parfois lui ressembler, ne réagissent pas.

BISMUTH

Dans ses principaux minéraux, le bismuth est associé au plomb, au cuivre, à l'argent, ou bien au tellure, au sélénium.

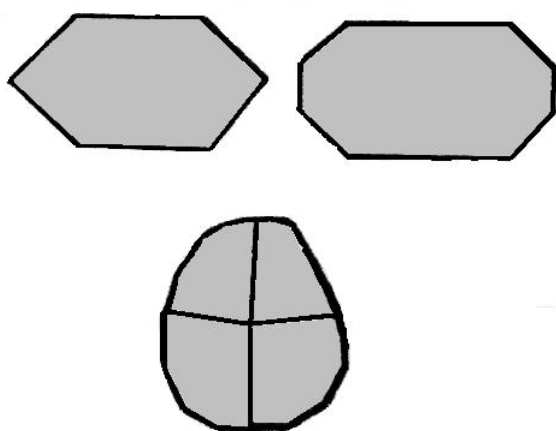
* Mise en évidence par le sulfate de césium

Exécution :

Le minéral est décomposé par l'acide nitrique concentré. Le résidu est repris dans l'acide sulfurique concentré, la solution est chauffée quelques minutes, on ajoute alors quelques gouttes d'eau pour mettre les sulfates en solution, puis on ajoute quelques fragments de sulfate de césium.

En présence de bismuth, se forment des cristallites lamellaires brillants.

Aspect typique :



Grossissement : x 200

L'antimoine ne donne aucune réaction comparable, non plus que l'arsenic, ni le thallium.

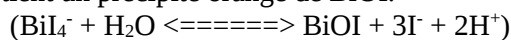
Avec le plomb, il se forme un précipité nuageux blanc lorsqu'on ajoute l'eau à la solution sulfurique, mais aucune réaction ne se produit lorsqu'on introduit le sulfate de césium.

* Mise en évidence par l'iodure de potassium

Exécution :

A la solution nitrique 1/100 du minéral, on ajoute un grain d'iodure de potassium. Si le bismuth est présent, la solution prend une coloration jaune safran intense. Il ne se forme pas de précipité.

Toutefois, si le bismuth est en concentration importante dans la solution, un précipité noir de BiI_3 peut se former : ce précipité se redissout dans un excès de KI avec formation du complexe BiI_4^- , de couleur orangée. Si l'on dilue alors avec de l'eau, BiI_3 se reforme. En diluant encore plus fortement, on obtient un précipité orange de BiOI .



Remarque :

Le fer et l'antimoine donnent aussi des colorations jaunâtres avec l'iodure de potassium.

Si l'on ajoute de l'ammoniaque aux solutions colorées formées, les solutions contenant le bismuth ou l'antimoine se décolorent avec formation d'un précipité blanc nuageux.

La solution contenant du fer se décolore aussi, mais on obtient un précipité ocre d'hydroxydes de fer.

SOUFRE

* Caractérisation du soufre natif

(d'après Isakov, 1955)

Exécution :

Le minéral est broyé longuement avec quelques grains de TlS_2 .

En présence de soufre natif, on observe des bandes rougeâtres dans le produit de broyage (formation de polysulfures de Tl).

Remarque :

On peut obtenir le TlS_2 par broyage prolongé d'un sel de thallium avec Na_2S .

* Caractérisation des sulfures

- Réaction 1 :

Au cours de l'attaque par l'acide nitrique, on peut observer de petits globules de soufre flottant sur la goutte.

Cette réaction n'est pas observable pour certains sulfures et pour les sulfosélénures : il faut alors faire une attaque par l'eau régale, puis rechercher l'ion sulfate.

- Réaction 2 :

(d'après Isakov, 1955)

Le minéral est fortement broyé avec NaOH solide. On obtient du sulfure de sodium. Le produit obtenu est alors broyé avec du sulfate de fer, une coloration noire se développe (formation de monosulfure de fer).

Remarque : cette méthode met facilement en évidence les sulfures microscopiques présents dans certains schistes.

- Réaction 3 :

Lors de l'attaque à chaud d'un sulfure par l'acide chlorhydrique concentré, il se produit un dégagement de H_2S , facile à mettre en évidence par l'odeur ou par jaunissement d'un papier filtre imbibé d'une solution de CdCl_2 .

* Caractérisation des sulfates

La solution nitrique du minéral est reprise dans HCl 1/20. On ajoute un peu d'acétate de calcium, et on évapore à froid.

On observe alors de beaux cristaux de gypse aciculaires, souvent groupés en étoiles.

Remarques :

* Si l'on met du plomb en évidence, il faut faire la recherche du sulfate sur une solution nitrique diluée.

* En présence d'une forte quantité d'arsenic dans le minéral, l'acétate de calcium se dissout mal. On attaque le minéral par l'eau régale, on lave le résidu avec HCl 1/20, on filtre, on reprend le résidu de filtration par l'eau régale, puis par HCl 1/5 avant de traiter par l'acétate de calcium.

SELENIUM

* Minéraux du sélénium

- Sélénium natif

- Sélénures : clausthalite (PbSe), berzélianite (Cu_2Se), ferrosélite (FeSe_2), guanajuatite (Bi_2Se_3), paraguajuatite ($\text{Bi}_2(\text{Se},\text{S})_3$), etc...

Dans le cas des sélénures et sulfosélénures, l'attaque nitrique provoque l'apparition de globules brun-rouge de sélénium ou de soufre sélénié.

- Sélénates

- Sélénites : chalcomérite ($\text{Cu}^{2+}\text{Se}^{4+}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), guilleminite ($\text{Ba}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})$)

- Pyrite et soufre sélénifères

Les ions sélénates se rencontrent fréquemment en solution. Les ions SeO_3^{2-} , instables, plus rarement.

Avec les réducteurs ($\text{Sn}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ ou zinc métallique), SeO_3^{2-} donne un précipité rouge de SeO .

L'acide chlorhydrique concentré transforme SeO_4^{2-} en SeO_3^{2-} .

* Mise en évidence par l'acide sulfurique

Exécution :

Le minéral pulvérisé est dissout dans l'acide sulfurique concentré, une coloration verte apparaît en présence de sélénium. Si l'on dilue alors à l'eau, le sélénium métallique rouge précipite.

* Mise en évidence par réduction

(d'après Isakov, 1955)

Exécution :

On utilise l'appareil de Marsh.

A l'intérieur de la partie (1), on place le minéral broyé avec environ 5 fois plus d'un mélange 1 partie chlorure d'ammonium et 2,5 parties de nitrate d'ammonium.

Dans la partie (2), on place un peu de chlorure d'étain broyé. On chauffe quelques minutes, et en présence de sélénium, une couleur rougeâtre apparaît en (2).

Remarque :

Une autre méthode utilise la réaction de réduction en sélénium métallique : le minéral est mis en solution chlorhydrique, on ajoute SnCl_2 , et on chauffe quelques minutes. Le sélénium métal formé donne une coloration brun-rouge, le tellure une coloration noire ou gris sombre.

*** Mise en évidence par l'iodure de potassium**

(d'après C. Guillemin, 1953)

Exécution :

Le minéral est mis en solution chlorhydrique 1/20. On ajoute à la solution un cristal d'iodure de potassium, et l'on chauffe doucement, on ajoute ensuite une goutte d'ammoniaque diluée.

Si le sélénium est présent, un précipité brun, d'apparence amorphe, se forme (SeI_4).

Remarques :

* Cette méthode n'est pas spécifique : le tellure donne la même réaction.

* L'interprétation des résultats est très difficile si le sélénium est associé au plomb (précipité de lamelles jaunes), au cuivre (précipité jaune d'apparence « amorphe »), à l'arsenic (précipité amorphe jaune).

*** Mise en évidence des sélénites (SeO_3^{2-}) par le nitrate d'argent**

(d'après C. Guillemin, 1953)

En solution nitrique 1/10, on ajoute un grain de AgNO_3 . Si les sélénites sont présents, il se forme un précipité dendritique évoluant en cristallites aciculaires associés en croix. On peut aussi observer des formations dendritiques terminées en « fronde de fougère ». Dans les mêmes conditions, les sélénates donnent des cristaux lamellaires losangiques.

*** Mise en évidence des sélénates (SeO_4^{2-}) par le nitrate de plomb**

(d'après C. Guillemin, 1953)

Le minéral est dissout dans l'acide nitrique 1/2. Le résidu d'évaporation est repris dans l'acide nitrique 1/10, et on ajoute une goutte de solution saturée de nitrate de plomb.

Il se forme alors, en présence de l'ion sélénate, un précipité de sélénate de plomb (cristaux losangiques, puis aciculaires).

Les sélénites ne réagissent pas.

TELLURE

*** Minéraux du tellure**

- Tellure natif (Te ou TeSe)
- Tellurures et sulfotellurures : tétradymite ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$), hessite (Ag_2Te), altaïte (PbTe), etc...
- Tellure IV : teinite ($\text{Cu}^{2+}\text{Te}^{4+}\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), emmonsite ($\text{Fe}^{3+}_2\text{Te}^{4+}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), quetzalcoatlite ($\text{Zn}_6\text{Cu}_3(\text{TeO}_3)_2\text{O}_6(\text{OH})_6(\text{Ag}_x\text{Pb}_y)\text{Cl}_{x+2y}$ ($x + y \leq 2$)), mackayite ($\text{Fe}^{3+}\text{Te}_2\text{O}_5(\text{OH})$), etc...
- Tellure VI : khinite ($\text{Cu}_3\text{PbTeO}_6(\text{OH})_2$), etc...

*** Mise en évidence par réduction de TeSO_3**

Principe :

L'acide sulfurique concentré donne, avec le tellure, TeSO_3 soluble, formant une solution rouge.

Par addition d'eau, on a :

$\text{TeSO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Te} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (précipitation du Te^0 noir).

Exécution :

Le minéral pulvérisé est chauffé avec de l'acide sulfurique concentré. Une coloration rouge se développe en présence de tellure.

L'addition d'eau entraîne l'apparition d'un précipité noir.

*** Mise en évidence par le chlorure de césium**

(d'après Chamot et Mason, 1953)

Principe :

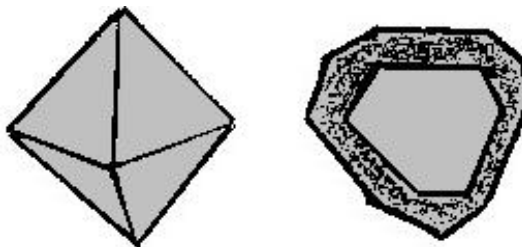
Les solutions chlorhydriques 1/5 de tellurites forment un précipité de $\text{CsCl}_2\text{TeCl}_4$ avec le chlorure de césium.

Exécution :

Le minéral doit être décomposé par l'acide nitrique concentré, à plusieurs reprises, l'évaporation étant effectuée à chaleur modérée. Le résidu est repris dans l'acide chlorhydrique 1/5, la solution doucement évaporée, jusqu'à moitié environ (concentration du tellure). On ajoute alors un gros grain de chlorure de césium. Un précipité se forme en présence de tellure.

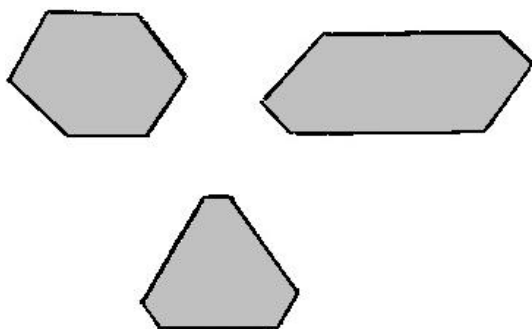
Aspect des cristallites :

Au centre de la préparation :



Grossissement : x 300

En bordure :
(lamelles hexagonales)



Grossissement : x 300

Si ce précipité n'apparaît pas, il est possible que l'oxydation ait été trop forte, et que des tellurates se soient formés.

On peut alors traiter la solution par l'acide chlorhydrique concentré, et ajouter un peu de bisulfite de potassium, puis évaporer doucement à sec, reprendre par l'acide chlorhydrique 1/5 : les tellurates sont réduits en tellurites, et l'on peut employer le test du chlorure de césium.

Remarque :

Cette réaction peut malheureusement prêter à confusion entre le tellure, l'antimoine, le plomb, le bismuth, etc...

Avec le chlorure de césium :

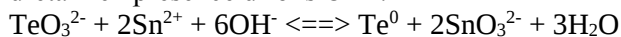
- le bismuth (tétradymite, etc...) donne des lamelles hexagonales jaunes.
- L'or (petzite, etc...) donne des tétraèdres bruns à ocre.
- Le plomb (khinite, etc...) donne des octaèdres, des dendrites,...
- L'antimoine donne des lamelles hexagonales.

*** Mise en évidence du tellure IV**

(d'après P. E. Wenger, 1955)

Principe :

Le tellure IV est réduit en tellure 0 par le chlorure d'étain en présence d'ions OH^- :



Exécution :

A une goutte de la solution alcaline testée, on ajoute une goutte de solution de soude concentrée, une goutte de solution de chlorure d'étain II (0,5 g de SnCl_2 dans 0,5 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré). On dilue l'ensemble avec de l'eau.

Si le tellure IV (TeO_3^{2-}) est présent, un précipité noir de tellure métal se forme.

L'argent, le cuivre, le bismuth peuvent gêner la réaction.

*** Mise en évidence du tellure VI**

(d'après P. E. Wenger, 1955)

Principe :

On forme par peroxydation de cuivre II, un complexe du potassium, du cuivre III et de l'acide tellurique, de formule mal connue. Ce complexe a une coloration brun-jaune ou ocre.

Exécution :

A la solution testée (dans laquelle le tellure doit être sous la forme K_2TeO_4), on ajoute une goutte de solution de sulfate de cuivre très diluée, une goutte de solution concentrée de NaOH, puis quelques grains de persulfate de potassium, et l'on porte à ébullition. En présence de TeO_4^{2-} , une coloration jaune apparaît.

La sensibilité est bonne ($1/3 \times 10^{-4}$), mais elle est diminuée par Se IV en excès.

MoO_4^{2-} , IO_4^- , As^{3+} , Sn^{2+} gênent cette réaction.

HALOGÈNES

FLUOR

Le fluor occupe une place à part dans le groupe des halogènes, et ses réactions de caractérisation sont très différentes de celles du chlore, du brome ou de l'iode.

Trois types de réactions sont couramment utilisés :

- libération de HF (qui corrode les verres silicatés) sous l'effet d'un acide fort,
- formation de fluosilicates (voir chapitre silicium).
- formation de H_4SiO_4 par dégagement de SiF_4 .

* Mise en évidence par libération de HF

Exécution :

Le minéral est réduit en poudre. On l'humecte d'acide sulfurique concentré, et on le place dans un petit creuset de porcelaine. On recouvre le creuset d'une lame de verre, et on chauffe. Si le fluor est présent dans le minéral, le gaz fluorhydrique dégagé (HF) corrode le verre, et un dépoli blanc se forme.

Remarque :

Si le minéral testé pour le fluor est insoluble (silicates), il faut d'abord tenter de le décomposer par fusion avec Na_2CO_3 , dissoudre le produit de fusion dans l'eau, former un précipité à l'aide de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ajouter NH_4Cl au filtrat, et un peu d'acide chlorhydrique pour neutraliser. Le fluor est alors

précipité par CaCl_2 . Le test est effectué sur ce précipité (d'après Chamot et Mason, 1955).

* Mise en évidence par formation de SiF_4 gazeux (d'après V. Alexeev, 1980)

Principe :

HF réagit avec les silicates pour donner SiF_4 gazeux. SiF_4 réagit ensuite avec l'eau pour donner un précipité de H_4SiO_4 .

Exécution :

Le minéral étudié est réduit en poudre, et humecté avec H_2SO_4 concentré. On place le mélange au fond d'un tube à essai en verre, que l'on ferme à l'aide d'une lamelle de plastique portant une goutte d'eau suspendue. Le fluor réagit avec l'acide sulfurique pour donner un sulfate et de l'acide fluorhydrique gazeux. Ce dernier attaque le verre pour former SiF_4 gazeux. SiF_4 réagit avec l'eau, et il se forme un précipité de H_4SiO_4 : la goutte d'eau se trouble.

Avec un minéral non directement soluble dans l'acide sulfurique, on opérera ainsi : le minéral mis en solution, ajouter CH_3COOH et CaCl_2 . Un précipité de CaF_2 se forme si le fluor est présent. Le test pour le fluor est effectué sur ce précipité.

CHLORE

*** Mise en évidence des chlorures par le nitrate d'argent**

Principe :

En présence des chlorures, l'ion Ag^+ donne un précipité d' AgCl blanc, caillé, insoluble dans les acides, mais soluble dans l'ammoniaque.

Exécution :

Le minéral pulvérisé est dissout dans l'acide nitrique 1/7. On ajoute un grain de nitrate d'argent : le précipité blanc se forme immédiatement en présence de chlorures.

*** Autre méthode** (selon Isakov, 1955)

Le minéral est broyé avec quelques cristaux de sulfate de cobalt (CoSO_4). On chauffe ensuite, et l'on ajoute à chaud un peu de nitrate d'ammonium, on remue le mélange. En présence de chlore, des taches bleues se développent.

Interférences éventuelles – minéraux testés :

- Laurionite ($\text{PbCl}(\text{OH})$)
- Phosgénite ($\text{Pb}_2(\text{CO}_3)\text{Cl}_2$)
- Atacamite ($\text{Cu}^{2+}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$)
- Halite (NaCl), sylbite (KCl)
- Carnallite ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

- Pyromorphite ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$)

- Chlorargyrite (AgCl).

Ces minéraux ont donné des réponses positives à la recherche du chlore par les méthodes indiquées.

Exemple d'application :

Détermination d'un minéral fumerolien du Vésuve
Le minéral, se présentant sous forme d'une pellicule verdâtre sur des scories, fournit des réponses négatives à la recherche des anions suivants : CO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} .

Une faible effervescence pendant l'attaque nitrique, ne correspondant pas à un dégagement de CO_2 , suggère la présence de l'ion Cl^- (dégagement de HCl). L'essai du nitrate d'argent sur la solution nitrique donne un précipité abondant, blanc, d'apparence amorphe. L'addition de NH_4OH en excès le fait disparaître, tandis que la solution prend une coloration bleu pâle (formation du complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$). On conclut donc à la présence de Cu^{2+} et de Cl^- . Le minéral, d'autre part, donne de l'eau en tube fermé (présence de H_2O ou OH^-). Ces données permettent de supposer que l'on est en présence d'atacamite ($\text{Cu}^{2+}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), hypothèse vérifiée par un cliché Debye-Scherrer.

IODE

*** Mise en évidence par l'amidon**

Principe :

En présence d'iodures en solution dans l'eau, l'iode libre donne une coloration bleue avec l'amidon.

Exécution :

On utilise le dispositif de Marsh : le minéral broyé, mélangé avec trois fois plus de mélange chloronitraté d'ammonium, est placé en (1). Dans le piège (2), on place un mélange de KI et d'amidon broyés avec un peu d'eau.

On chauffe la partie (1) : en présence d'iode, une coloration bleue apparaît dans le piège.

Remarque :

Les minéraux de l'iode se rencontrent surtout en milieu désertique, dans les caliches nitrates (la teneur

atteint localement 1%, et des minéraux, tels la lautarite, s'individualisent), et dans les zones d'oxydation des gisements métalliques (gossans).

*** Mise en évidence par PbCl_2**

Principe :

Lorsque par broyage un composé de l'iode interagit avec un sel de plomb, il se forme l'iodure PbI_2 , de teinte jaune.

Exécution :

Le minéral est décomposé par fusion avec Na_2CO_3 , le produit obtenu est broyé avec du chlorure de plomb, et on humecte le mélange. Si l'iode est présent, une coloration jaune se développe.

ANNEXE 1

Détermination des éléments des groupes ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium, et platine dans les espèces minérales

Ces éléments, auxquels il faut adjoindre l'or qui leur est fréquemment associé, sont très difficiles à différencier en utilisant les techniques de microanalyse qualitative proposées.

Ce sont des métaux aux propriétés chimiques très voisines : peu de méthodes de détermination sont spécifiques d'un seul élément, il n'existe pas de méthode satisfaisante de séparation des éléments, et enfin leurs minéraux sont très difficiles à décomposer.

En outre, les espèces minérales considérées sont rarement pures : les inclusions sont très fréquentes, et les solutions solides très étendues.

Les principales espèces à considérer peuvent être grossièrement classées selon leur comportement devant les agents décomposants :

- minéraux solubles dans HNO_3 concentré : palladium

- minéraux solubles dans l'eau régale (acide chlorhydrique et acide nitrique concentrés dans les proportions voisines de 3/1) : platine, platiniridium (IrPt), sperrylite (PtAs_2)

- minéraux insolubles dans l'eau régale : aurosmiridium, osmiridium, iridosmine, cooperite ($(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni})\text{S}$), braggite ($(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni})\text{S}$), laurite (RuS_2).

En général, la décomposition de ces minéraux se fera par l'eau régale (éventuellement après usage d'un fondant) :

- le ruthénium, le rhodium et le palladium seront sous forme de chlorures

- l'iridium sera sous forme d'acide chloro-iridique H_2IrCl_6 ,

- le platine sous forme d'acide chloroplatinique H_2PtCl_6 ,

- l'or sous forme d'acide chloro-aurique HAuCl_4 .

E. M. Chamot et C. W. Mason (1953) proposent un processus de séparation des différents éléments associés au platine : cette méthode est beaucoup trop longue et délicate pour être couramment utilisée dans des essais de détermination rapide des espèces.

Deux réactifs, le chlorure de césium et la thiourée, fournissent cependant, pour ces différents éléments, des réactions assez caractéristiques que nous allons préciser.

* Détermination des éléments du groupe du platine par le chlorure de césium

(d'après Chamot et Mason, 1953)

Le minéral est mis en solution chlorhydrique acide.

- Ruthénium :

(composé formé : CsClRuCl_3)

Des grains bruns ou noirs apparaissent lentement, leur forme est sphérique ; puis des lamelles en forme de disque, à contour hexagonal de couleur brun sombre, enfin elles se transforment en agrégats radiés, à contour comme déchiqueté ou hérissé de pointes, de taille minuscule (visibles au grossissement $\times 400$).

- Rhodium :

Lorsque la goutte s'assèche, des cristaux ovales, lenticulaires, brun rougeâtre, se développent.

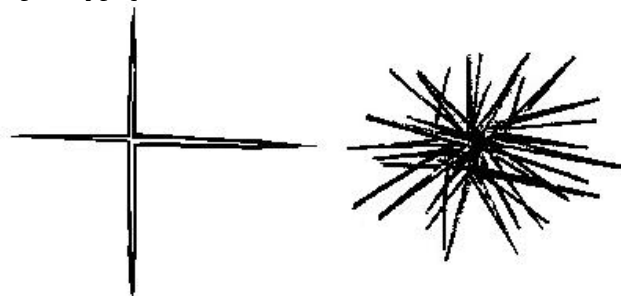
Il n'y a pas d'interférence avec le ruthénium.

- Palladium :

Le palladium sera d'abord précipité et séparé par la diméthylglyoxime en solution alcoolique à 1% en milieu chlorhydrique.

Le palladium forme des aiguilles un peu élargies à la base, de couleur brunâtre, souvent associées en étoiles très irrégulières et très fournies.

Aspect typique :



Grossissement : $\times 150$

- Mélange ruthénium – palladium :

Il apparaît d'abord des agrégats plumeux incolores, en bordure du disque se développent des disques (ruthénium), par la suite apparaissent les acicules du palladium.

Si l'on ajoute un peu d'eau, les agrégats plumeux disparaissent, remplacés par les acicules du palladium.

- Platine :

(composé formé : Cs_2PtCl_6)

On observe de minuscules octaèdres et formes dérivées, d'un jaune intense très brillant.

- Iridium :

(composé formé : Cs_2IrCl_6)

On obtient de petits octaèdres jaunes avec le chlorure de rubidium (leur taille est très petite : 0,01 mm en moyenne) en faisant évaporer doucement la solution.

Avec le chlorure de césium, les cristaux ne s'observent qu'après une évaporation complète : il s'agit de sphérules, disques, et cristaux lenticulaires jaunes, minuscules.

* Recherche des métaux du groupe du platine par la thiourée

(d'après Chamot et Mason, 1953)

- Ruthénium :

Poser dans une coupelle une goutte de HCl concentré, ajouter peu à peu la solution chlorhydrique du minéral, jusqu'à obtention d'une coloration jaunâtre.

On ajoute alors plusieurs fragments de thiourée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$).

Laisser reposer, puis chauffer doucement.

En présence de ruthénium, une couleur bleu clair apparaît (parfois bleu verdâtre, et même noire).

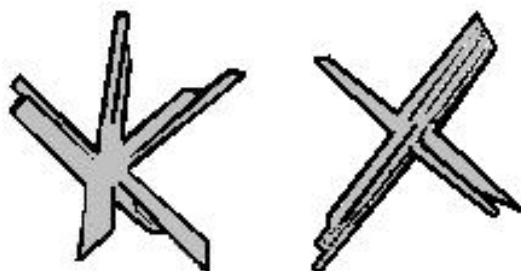
Remarque : le cobalt donne une couleur bleue à froid.

- Osmium :

(composé formé : $\text{Os}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_6\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (?)

Avec le même procédé, et souvent à froid, une couleur rouge carmin apparaît, avec un précipité de cristaux rouges (lamelles rectangulaires, accolées en X, à aspect d'enveloppes, ou groupements en étoiles).

Aspect typique :



Grossissement : x 100

- Mélanges d'osmium et de ruthénium :

En présence d'un mélange, la coloration est violacée (la coloration donne même une indication quant à la prédominance de l'un ou l'autre de ces métaux).

- Rhodium :

On obtient un précipité granuleux très fin. En chauffant, des amas botryoïdaux brunâtres se forment, il y a floculation (il faut, si la concentration est faible, évaporer presque complètement la solution pour observer ces formations brunes).

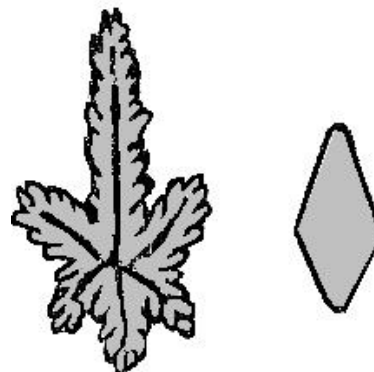
- Mélanges rhodium ruthénium :

La coloration bleue du ruthénium se forme nettement, sauf si la concentration en rhodium est trop forte (coloration verdâtre). Si le ruthénium et le

rhodium sont tous deux en forte concentration, un précipité formé de lamelles arrondies, de sphérules bleu sombre, apparaît au chauffage.

- Palladium :

Sans chauffer, on obtient une coloration en auréoles jaune-orange, à la limite desquelles se forment des dendrites rougeâtres. Dans l'auréole se forment des cristaux très typiques :



Grossissement : x 100

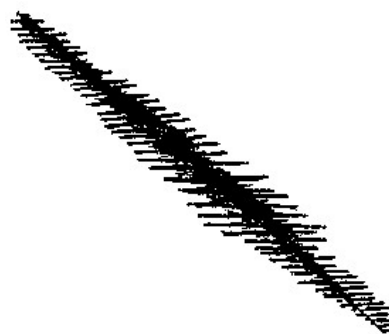
On observe aussi des groupements radiés jaunes.

- Mélanges de palladium et de ruthénium :

La couleur bleue du ruthénium apparaît au chauffage. Les cristaux caractérisant le palladium se forment aussi, sauf si le ruthénium est en grand excès, auquel cas des cristaux en X se forment.

- Platine :

Sans chauffer, un précipité jaune apparaît, puis un brunâtre d'aspect typique :



Grossissement : x 100

- Mélanges de platine et de ruthénium :

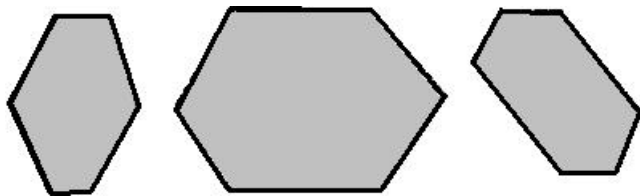
En chauffant, la coloration bleue du ruthénium apparaît. A froid, les « plumes » du platine se forment. Elles se dissolvent à chaud pour réapparaître lorsque l'on refroidit.

- Or :

Il se forme un précipité orangé à froid, ainsi que des lamelles incolores à proximité du réactif. Ces

lamelles se dissolvent à chaud et réapparaissent au refroidissement.

Aspect typique :



Grossissement : x 200

- Mélanges d'or et de ruthénium :

On obtient la couleur bleue du ruthénium, et les deux types de précipités de l'or.

En résumé :

Ruthénium :: coloration bleu clair (violacé par mélange avec l'osmium)(après chauffage).

Osmium : coloration rouge (à froid), cristaux rouges en X, lamelles rouges, étoiles et agrégats brun-rouge, noirs.

Rhodium : précipité brun, grains botryoïdaux noirs.

Palladium : précipité « moussu » brun sombre, cristaux squelettiques, losanges, lamelles hexagonales jaunes.

Platine : dendrites « plumeuses » brunes. Avec palladium, aiguilles radiées jaunes, dendrites brunes, agrégats moussus bruns, dendrites « plumeuses ». Avec l'osmium, dendrites « plumeuses radiées incolores à roses.

- Remarques :

* Il est utile d'effectuer le test à la thiourée sur des solutions de sels de métaux de la famille du platine, à des concentrations différentes, pour se familiariser avec l'aspect des précipités obtenus.

* Lorsque l'on recherche le ruthénium, il ne faut jamais négliger d'observer à la binoculaire la préparation à froid, certains cristaux pouvant se dissoudre à chaud.

ANNEXE 2

Détermination des anions

La détermination des anions est souvent plus difficile que celle des cations. En effet, les anions formés par un même élément se convertissent très facilement l'un en l'autre, alors que les tests utilisés sont souvent spécifiques d'une seule espèce d'anion. A titre d'exemple, il faut utiliser un test spécifique pour reconnaître chacun des anions suivants :

PO_4^{3-} , PO_3^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$, HPO_3^- , etc...

En outre, le comportement réactionnel de l'anion est souvent modifié par les cations présents.

Un autre risque est qu'un anion du réactif utilisé réagisse avec un cation présent : par exemple, l'addition de chlorure de baryum (BaCl_2) dans le but de déterminer les anions présents, peut faire précipiter Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^+ , Tl^+ . Le risque est alors grand d'attribuer le précipité formé à un anion en réalité inexistant.

* Méthode Bunsen - Treadwell

Bien que toute tentative de systématisation soit périlleuse et opposée à la démarche envisagée, il faut cependant citer la méthode générale de reconnaissance des anions proposée par Bunsen et Treadwell :

1) Le minéral étant en solution nitrique, on ajoute un grain de nitrate d'argent, et on examine le précipité formé. En résumant la classification Bunsen – Treadwell, on peut distinguer les groupes suivants :

- Groupe I : précipité granuleux ou « amorphe », blanchâtre, insoluble dans l'eau et dans HNO_3 concentré.

Cl^- : précipité « amorphe », avec parfois des cristaux octaédriques.

Br^- : même observation.

I^- : précipité granuleux

- Groupe II : le précipité est brun ou rouge.

AsO_4^{3-} : précipité granuleux, plaquettes, dendrites.

Soluble dans HNO_3 chaud et NH_4OH .

CrO_4^{2-} : précipité granuleux, plaquettes hexagonales déformées, tablettes losangiques. Soluble dans HNO_3 chaud et NH_4OH .

IO_4^- : précipité jaune puis brun, rosettes hexagonales.

S^{2-} (sulfures) : précipité brun, puis noir « amorphe ». Soluble dans HNO_3 .

- Groupe III : précipité jaune.

PO_4^{3-} : précipité granuleux, dendritique, associations en croix, et étoiles. Soluble dans HNO_3 .

VO_4^{3-} : précipité « amorphe », soluble dans HNO_3 .

- Groupe IV : précipité blanc incolore, soluble dans HNO_3 .

1) précipité d'apparence cristalline :

WO_4^{2-} : précipité granuleux.

SO_4^{2-} : cristaux squelettiques, losanges, prismes.

SeO_4^{2-} : même aspect que pour SO_4^{2-} .

2) précipité d'apparence amorphe :

Borates : précipité d'aspect coagulé.

CO_3^{2-} : précipité éventuellement granuleux.

IO_3^- : précipité « amorphe ». En ajoutant HNO_3 , des cristaux aciculaires se forment.

- Groupe V :

Le précipité est soluble dans l'eau, mais il peut toutefois se séparer si la concentration est élevée. C'est le cas des sulfates et des sélénates.

Le précipité ne se forme pas pour les fluorures et les nitrates.

2) On examine ensuite le précipité formé lors de l'addition de chlorure de baryum.

- Groupe I : précipité insoluble dans l'eau et dans HNO_3 .

CrO_4^{2-} : précipité granuleux ou dendritique.

NO_3^- : on obtient, si la solution est concentrée, des cristaux octaédriques.

SO_4^{2-} et SeO_4^{2-} : le précipité est granuleux, puis il se forme des tablettes, des cristaux squelettiques.

WO_4^{2-} : le précipité est amorphe, granuleux. WO_3 précipite si l'on ajoute HNO_3 .

IO_3^- : on obtient des prismes, associés en croix.

- Groupe II : précipité insoluble dans l'eau, soluble dans HNO_3 .

AsO_4^{3-} : précipité « amorphe »

Borates : précipité amorphe.

CO_3^{2-} : précipité d'aspect coagulé.

CrO_4^{2-} : précipité d'aspect granuleux jaune vif.

F^- : précipité granuleux.

IO_3^- : précipité granuleux, cristaux étoilés, dendrites

PO_4^{3-} : précipité « amorphe » ou granuleux.

WO_4^{2-} : précipité « amorphe », granuleux. WO_3 précipite si l'on ajoute HNO_3 .

- Groupe III : on n'observe pas de précipité lorsque le chlorure de baryum est ajouté à la solution aqueuse. AsO_4^{3-} : le précipité se forme seulement si la solution est concentrée.

Br^- , Cl^- , F^-

NO_3^- (BaNO_3 peut cependant précipiter)

La couleur du précipité observé dépend évidemment de son abondance, et aussi de la taille des cristallites qui le composent.

Des hydrates peuvent se former, qui modifient l'aspect des cristaux du précipité.

Cette méthode est, comme on le voit, peu fiable, et lorsque l'on a mis en évidence un groupe particulier d'anions, il faut recourir à des tests spécifiques de chaque type d'anion.

* Principaux tests utilisés

- Carbonates (CO_3^{2-}) :

Les carbonates alcalins sont solubles dans l'eau.

L'effervescence aux acides (selon le type de carbonate, de HNO_3 dilué à froid (calcite), à HCl concentré chaud (parisite)), n'indique pas forcément que l'on est en présence d'un carbonate. Il faut faire un test avec une goutte suspendue de solution aqueuse de chlorure de baryum.

- Sulfates (SO_4^{2-}) :

Un certain nombre de sulfates sont solubles dans l'eau.

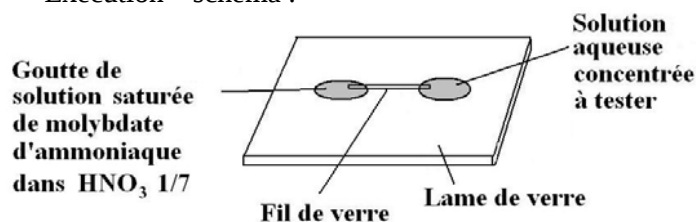
La meilleure caractérisation se fait avec l'acétate de calcium (obtention d'un précipité de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

- Phosphates (PO_4^{3-})

La dissolution dans les acides est assez facile, sauf pour les phosphates de terres rares, et certains phosphates rares (gorceixite, etc...).

Avec AgNO_3 , le précipité ressemble beaucoup à celui des arséniate, mais un test très simple permet de distinguer ces deux anions :

Exécution – schéma :



Si un précipité jaune apparaît à froid, PO_4^{3-} est présent.

- Arséniate (AsO_4^{3-})

Avec le nitrate d'argent, le précipité formé est rouge-brun. Après un certain temps se forment des étoiles à trois branches.

La présence de l'anion AsO_4^{3-} peut être vérifiée au moyen de l'iodure de potassium, que l'on additionne à la solution chlorhydrique : on obtient un précipité formé de lamelles hexagonales jaune-orangé (le plomb, qui gêne la réaction, est précipité en milieu chlorhydrique).

- Chromates (CrO_4^{2-}) :

Tous les chromates naturels sont difficilement solubles.

Avec AgNO_3 , on obtient un précipité amorphe rouge sombre, ensuite apparaissent des cristaux aciculaires, lamellaires losangiques rouge sombre.

L'addition de MnSO_4 à la solution aqueuse donne, après un certain temps, des groupements étoilés de cristaux aciculaires.

- Vanadates (VO_4^{3-}) :

Le minéral pulvérisé additionné de HCl concentré, donne à froid une solution de couleur brun-orangé.

- Molybdates (MoO_4^{2-}) :

Avec AgNO_3 , on obtient un précipité jaune « amorphe ».

On peut dissoudre le minéral dans l'acide nitrique chaud, évaporer, reprendre le résidu dans l'acide chlorhydrique concentré, et évaporer : un oxyde bleu à verdâtre se forme. L'addition d'eau oxygénée intensifie la coloration bleue.

Dans les mêmes conditions, WO_4^{2-} donne un précipité jaune.

- Tungstates (WO_4^{2-}) :

AgNO_3 donne un précipité « amorphe » de couleur crème.

Le test à la cinchonine est très spécifique.

- Borates (BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BO_3^{3-}) :

Tous sont solubles dans l'eau froide, avec plus ou moins de facilité.

En solution aqueuse, l'addition de chlorure de mercure I fait apparaître un précipité granuleux jaune à rouge avec des cristaux lamellaires. Au bout d'un certain temps, le précipité devient brun.

- Nitrates (NO_3^-) :

La plupart des nitrates sont solubles dans l'eau.

E. H. Riesenfeld (1940) propose un test assez efficace pour la détection de l'ion NO_3^- :

On dissout $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau, à froid. La solution est versée dans un tube, on verse par-dessus la solution aqueuse à tester, puis, en inclinant le tube, on fait couler une goutte d'acide sulfurique concentré sur la paroi. Si NO_3^- est présent, un anneau brun à violacé se forme au contact des deux liquides.

- Séléniate (SeO_4^{2-}) :

Les propriétés chimiques de SeO_4^{2-} sont très proches de celles de SO_4^{2-} . L'anion SeO_4^{2-} sera caractérisé par la méthode donnée par Isakov (1955) : on utilise l'appareil de Marsh, en (1), on introduit le minéral broyé et un mélange de chlorure d'ammonium et de nitrate d'ammonium (dans le rapport pondéral de 1/2,5), et en (2) un peu de chlorure d'étain broyé. Si

SeO_4^{2-} est présent dans le minéral, une teinte rouge apparaît en (2) par formation de Se^0 .

- Tellurates (TeO_4^{2-}) :

E. H. Riesenfeld (1940) propose d'utiliser, pour la mise en évidence de cet anion, le phénomène de réduction de TeO_4^{2-} par le chlorure d'étain SnCl_2 en milieu chlorhydrique 1/5, avec formation d'un précipité noir de Te^0 .

- Chlorures (Cl^-) :

Le précipité formé lorsqu'on ajoute AgNO_3 à la solution nitrique est très caractéristique.

Isakov (1955) donne une réaction de mise en évidence de l'anion Cl^- par formation de $(\text{CoCl}_6)^{3-}$ de coloration bleu vif. Pour cela, on broie le minéral avec du sulfate de cobalt solide, on chauffe quelques minutes, on ajoute un peu de nitrate d'ammonium, et on triture le mélange : une teinte bleue intense apparaît si l'anion Cl^- est présent. Cette réaction n'est malheureusement pas spécifique : l'anion Br^- réagit de la même façon par formation de $(\text{CoBr}_6)^{3-}$.

Isakov (1955) propose une autre méthode, qui offre l'avantage de ne pas provoquer d'interférence avec le brome et l'iode. On utilise le dispositif de Marsh : en (1), on introduit le minéral broyé avec quelques grains de bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Dans le piège (2), une goutte de solution de soude. On fait alors couler sur la paroi de (1) 2 gouttes d'acide sulfurique concentré, on ferme le dispositif, et on chauffe. Les réactions sont les suivantes : le chlorure donne avec $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et l'acide sulfurique un composé volatil, le chlorure de chromyle CrO_2Cl_2 . Celui-ci se dégage et réagit en (2) avec NaOH pour former Na_2CrO_4 : une teinte brune apparaît dans le piège. I^- et Br^- ne réagissent pas.

- Iodures (I^-) :

Avec AgNO_3 , on obtient un précipité caillebotté, comme pour l'argent, mais jaune. Un bon moyen de caractérisation de l'iode est la formation d'iodure de plomb PbI_2 en lamelles scintillantes jaune d'or en milieu aqueux, à partir de nitrate de plomb (sensibilité : 10 μg de I^- par goutte).

- Iodates (IO_3^-) :

Le précipité avec AgNO_3 est blanc caillebotté (AgIO_3), difficilement soluble dans l'acide nitrique 1/7. Avec l'acide nitrique et l'argent, des cristaux aciculaires, souvent en groupes radiés, se forment.

- Périodates (IO_4^-) :

La solution testée doit être neutre. Avec AgNO_3 , un précipité granuleux jaune- orangé apparaît, puis des lamelles hexagonales, triangulaires étoilées oranges ou brunâtres, se dissolvant dans l'acide nitrique.

Le cation K^+ donne avec IO_4^- un précipité de KIO_4 formé de petites bipyramides quadratiques.

- Bromures (Br^-) :

Avec le nitrate d'argent, on obtient un précipité caillebotté jaune de AgBr .

Le brome donne des réactions assez voisines de celles de l'iode et du chlore.

Si la concentration en Br^- est forte (10^{-4} g/goutte au minimum), on peut le mettre en évidence par coloration de l'amidon, en utilisant le dispositif de Marsh : en (1), on introduit le minéral broyé avec le mélange chloronitrate (2/1) d'ammonium, en (2), on place un peu d'amidon et d'eau. Au chauffage, si Br^- est présent, une teinte jaune apparaît en (2).

- Silicates :

Certains silicates (feldspathoïdes, zéolites, scapolites, etc...) sont solubles dans les acides, mais la plupart sont insolubles.

Pour mettre le silicium en évidence, on utilisera le test suivant : le silicate est broyé avec du fluorure de sodium solide. Le tout, humecté d'acide sulfurique concentré, est déposé dans un petit creuset de plomb. On recouvre le creuset d'une plaque de matière plastique à laquelle on suspend une goutte de solution à 1% de chlorure de sodium, et on chauffe quelques minutes. SiF_4 se dégage et forme Na_2SiF_6 (cristaux lamellaires hexagonaux incolores ou roses).

ANNEXE 3

Liste des produits et réactifs cités dans l'ouvrage

Acétate de calcium ($(\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$)	Fluorure de calcium (CaF_2)
Acétate de plomb ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)	Fluorure de lithium (LiF)
Acétate de sodium ($\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$)	Fluorure de sodium (NaF)
Acétylacétone (2,4-pentanedione $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)	Gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Acide acétique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)	Iodate de potassium (KIO_3)
Acide bromhydrique (HBr)	Iode (I)
Acide chlorhydrique concentré (HCl)	Iodure de potassium (KI)
Acide chloroplatinique (H_2PtCl_6)	Molybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$)
Acide citrique	Nitrate d'ammonium (NH_4NO_3)
Acide lactique ($\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH}$)	Nitrate d'argent (AgNO_3)
Acide N-propylarsonique ($\text{C}_3\text{H}_7\text{AsO}(\text{OH})_2$)	Nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)
Acide nitrique (HNO_3)	Nitrate de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)
Acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	Nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)
Acide perchlorique (HClO_4)	Nitrate de potassium (KNO_3)
Acide phosphorique (H_3PO_4)	Nitrate de thallium (TlNO_3)
Acide rubéanique (SCNH_2)	Nitrite de potassium (KNO_2)
Acide sulfurique (H_2SO_4)	Nitron (sulfate de diphénylendanioldihydrotriazol)
Alcool benzylique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$)	Oxalate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$)
Alcool éthylique ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	Oxyde de sodium (Na_2O)
Alun de césium ($\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	Papier de curcumin
Amidon	Papier filtre
Ammoniaque (NH_4OH)	Para-nitrobenzèneazo-orcinol
Bisulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$)	Persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)
Bisulfate de potassium (KHSO_4)	Persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)
Bisulfate de sodium (NaHSO_4)	Phosphate disodique ($\text{HNa}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
Bisulfite de potassium (KHSO_3)	Platine (fil)
Bleu de méthylène	Potasse (KOH)
Carbonate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)	Pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)
Carbonate de sodium (Na_2CO_3)	Quinalizarine (tétrahydroanthracène dione)
Chlorate de potassium (KClO_3)	Réactif de Montéqui (16 g. de HgCl_2 + 18 g. de sulfocyanure d'ammonium dans 100 cc. d'eau)
Chloroforme (CHCl_3)	Soude (NaOH)
Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)	Sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$)
Chlorure de baryum (BaCl_2)	Sulfate de césium (Cs_2SO_4)
Chlorure de calcium (CaCl_2)	Sulfate de cobalt (CoSO_4)
Chlorure de césium (CsCl)	Sulfate de cuivre (CuSO_4)
Chlorure cuivreux (CuCl)	Sulfate de fer (FeSO_4)
Chlorure d'étain (SnCl_2)	Sulfate de manganèse (MnSO_4)
Chlorure ferrique ($\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_3$)	Sulfate de potassium (K_2SO_4)
Chlorure mercurieux (HgCl)	(KHSO_4)
Chlorure mercurique (HgCl_2)	Sulfocyanure de potassium (KSCN)
Chlorure de plomb (PbCl_2)	Sulfure de sodium (Na_2S)
Chlorure de potassium (KCl)	Sulfure de thallium (TlS_2)
Chlorure de rubidium (RbCl)	Tartrate de potassium ($\text{COOH—CHOH—CHOH—COOK}$)
Chlorure de sodium (NaCl)	Tartrate de sodium ($\text{COOH—CHOH—CHOH—COONa}$)
Cinchonine ($\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$)	Thiocyanate de potassium (KSCN)
Cyanure de potassium (KCN)	Thiourée ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)
Diméthylglyoxime ($\text{H}_3\text{C—CHON—CHON—CH}_3$)	Zinc
Diphénylcarbazide	
Eau oxygénée (H_2O_2)	
Étain (Sn)	
Ferricyanure de potassium	
Ferrocyanure de potassium ($\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$)	

CONCLUSION

L'objet de ce travail était de faire le point sur un ensemble de techniques déjà anciennes d'analyse qualitative appliquées à la minéralogie. Il convient avant tout de préciser la finalité d'une telle méthode : il ne s'agit pas de songer à entrer en compétition avec les méthodes physiques d'analyse qualitative, incomparablement plus fiables et plus sensibles.

Rappelons, à titre d'indication, les limites de perceptibilité auxquelles on est en droit de s'attendre avec quelques méthodes d'analyse qualitative.

- Méthodes pyrognostiques (d'après « *l'analyse chimique qualitative* », C. Duval, 1970) :

* Coloration de flamme :

Exemples : Li : 2×10^{-3} µg

K : 0,1 µg

Sr : 1 µg

* Essais aux fondants :

Exemples : Co : 1 µg

Cu : 1,5 µg

- Micro-analyse qualitative :

Exemples de limites de sensibilité :

Mise en évidence de Ca, Sr et Ba par l'acide

sulfurique : Ca : 0,5% de Ca dans la solution

Sr : 0,2% de Sr

Ba : 0,01% de Ba

Mise en évidence de l'uranium par le ferrocyanure de potassium sur papier filtre :

0,05% d'U dans la solution.

- Techniques spectrographiques :

* Spectrographie de flamme (alcalins) : 10^{-4} µg

* Spectrographie de fluorescence (terres rares)

limite de dilution : 10^{-10} g/g

* Spectrographie d'étincelles :

Li : 10^{-3} µg (3232,61 Å)

Na : 10^{-1} µg (3302,99 Å)

- Spectrométrie de fluorescence X :

Cette méthode, non destructrice, rapide, applicable à presque tous les éléments ($5 \leq Z \leq 86$) détecte les éléments de quelques ppm à 100%.

- Microsonde électronique :

Outil d'analyse le plus fréquemment utilisé en minéralogie, aussi bien pour l'analyse qualitative que quantitative, il se caractérise par des seuils de détectabilité allant de 0,2 à 10 ppm, avec une précision d'environ 0,1%.

Les techniques d'analyse qualitative exposées reçoivent essentiellement trois applications en minéralogie descriptive. Il s'agit :

- soit de confirmer rapidement une détermination visuelle,

- soit de gagner du temps dans l'interprétation d'un cliché de diffraction X,

- soit, enfin, de confirmer en camp de base la présence d'un métal dans un minerai récolté en prospection (l'ensemble des réactifs et matériels décrits tient aisément dans une petite valise).

Plus de 150 techniques d'analyse qualitative sont déjà connues. Parmi elles, certaines ont été rarement utilisées en minéralogie, à tort car leur emploi permettrait de résoudre nombre de problèmes. Citons quatre exemples :

- Recherche catalytique de l'argent en présence de plomb, mercure, thallium (d'après C. Duval, 1970) : on utilise une solution de sels de Mn^{III} et Mn^{IV} en milieu chlorhydrique 2,5 N. Cette solution montre une coloration brune stable. Si l'on ajoute des traces d'argent, il y a catalyse, le chlore se dégage, la solution se décolore.

- Recherche de traces de platine par catalyse (d'après C. Duval, 1970) :

On fait évaporer une goutte de la solution testée sur une fibre d'amiante, on calcine, et on présente la fibre à un dégagement gazeux d'hydrogène.

Pour une concentration en platine de 10^{-3} mg, l'hydrogène s'enflamme.

Pour 4×10^{-5} mg, on observe une tache lumineuse rouge.

La limite de détectabilité est 2×10^{-5} mg.

- Electrolyse à travers un solide (Glazunov, 1932) :

Entre une cathode et une anode, on place successivement un papier filtre imbibé de solution de chlorure de potassium (électrolyte), un papier filtre imbibé du réactif choisi, et le minéral réduit en poudre. La ddp et l'intensité seront fournies par une simple pile du commerce.

- Mise en évidence de traces par flottation :

Prenons comme exemple la détection du nickel par la diméthylglyoxime. Si le nickel est en traces, le précipité rose de diméthylglyoximate de nickel n'est pas visible. On peut alors ajouter une goutte de pétrole à la solution, agiter, et laisser reposer : le complexe donne une auréole rose à l'interface des deux liquides. La sensibilité est améliorée d'un facteur 100.

Pour finir, rappelons quelques points particuliers et avantages de ces techniques de détermination :

- les prélèvements utilisés pour les tests sont très réduits, ce qui est un grand avantage en minéralogie descriptive. Les tests peuvent être effectués sur la trace du minéral, et même *in situ* sur section polie.

- les conditions d'exécution des tests sont simples, un matériel minime est nécessaire. Il y a gain de temps et d'argent.

- Beaucoup des microtests décrits sont plus sensibles et plus spécifiques que les réactions utilisées en analyse qualitative classique.

- Dans le processus de détermination, quelques points sont à souligner : on testera d'abord de préférence les anions (démarche classique des ouvrages de minéralogie). Il faut toujours noter les résultats des tests : une réponse aberrante ou négative

prend souvent son sens dans la suite des investigations. Un test ne doit jamais être effectué au hasard, mais toujours dans une optique de vérification d'une hypothèse, ou de choix entre deux solutions.

- Enfin, toujours garder à l'esprit que l'on est peut-être en présence d'un « piège » : système polyphasé (inclusions, etc...), solution solide, oxyde (l'anion O^{2-} n'a pas reçu de test spécifique !).

BIBLIOGRAPHIE SUCCINCTE

* AGRINIER H. (1957) - « Applications de la chromatographie ascendante de partage sur papier à la détermination de certains éléments dans les minéraux » (Bull. Soc. Fr. Minér. Crist., T. LXXX).

* ALEXEEV V. (1980) - « Analyse qualitative » (Mir).

* BARRAL E. (1939) - « Tableaux synoptiques de minéralogie »

* BENNEDETTI, PICHLER (1942) - « Introduction to the microtechniques of inorganic analysis » (John Wiley & sons).

* BURNOL L. (1968) - « Le béryllium » (bull. BRGM n°2).

* CHAMOT E. M., MASON C. W. (1953) - « Handbook of chemical microscopy » (New York).

* CHARLOT G. (1966) - « Les méthodes de la chimie analytique ».

* CURWEN H. C. (1956) - « A field method for the rapid estimation of the oxides of niobium and tantalum in black sands concentrates » (Bull. of the Institution of mining and metallurgy n°600).

* DIAZ MAURIÑO C. (1976) - « Iniciación práctica a la mineralogía » (Alhambra).

* DOUBLE G., FERRONI G., PETROCCHI A. (1970) - « Précis d'analyse qualitative (travaux pratiques de chimie minérale) » (Dunod).

* EMICH (1931) - « Mikrochemisches Praktikum » (Bergmann, Munich).

* FEIGL F. (1943) - « Spot reaction experiments - Reactions on filter paper » (Journ. of Chem. education, 20).

* FEIGL F., ANGER V. (1972) - « Spot tests in inorganic analysis » (Elsevier publishing Co.).

* GLERSON S. (1960) - « Ultraviolet guide to minerals » (D. van Nostrand Co.).

* GUILLEMIN C. (1953) - « Microanalyse qualitative appliquée à la détermination des espèces minérales » (BRGM).

* HOSKING K. (1955) - « The properties and detection of columbite » (The mining journal, Vol. CCXLIV)

* ISAKOV P. M. (1955) - « Analyse chimique qualitative des minerais et minéraux par la méthode de broyage des poudres » (Annales du centre d'études et documentation paléontologique, n°20).

* KOFLER (1936) - « Mikroskopische Methoden inder Mikrochemie » (Haim, Leipzig).

* MARTINET RIBEIRO R. (1956) - « Dosage rapide du titane dans les sables titanifères » (labo. et station d'essais du BMFOM-AOF, juillet 1956).

* RIESENFELD E. H. (1940) - « Manuel pratique de chimie minérale » (Dunod)

* ROSENTHALER (1935) - « Toxicologiste Mikroanalyse » (Berlin).

* SHORT (1931) - « Microscopic determination of the ore minerals » (US geol. Surv. Bull., n°825).

* SMITH C. C. (1946) - « Identification and qualitative chemical analysis of minerals ».

* WATSON J. (1935) - « Colour reactions in the microchemical determination of minerals » (Min. Mag. 24).

* WENGER P. E., MONNIER D. (1955) - « Analyse qualitative minérale »

* WILLIAMS D., NAKHLA F. M. (1951) - « Chromographic contact print method of examining metallic minerals and its applications » (Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Vol. 60, 1950/51).