

Différenciation chimique des minéraux métalliques par la méthode des empreintes (application de l'analyse à la touche sur des surfaces polies)

Autor(en): **Galopin, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **16 (1936)**

Heft 1

PDF erstellt am: **25.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-16096>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Différenciation chimique des minéraux métalliques par la méthode des empreintes

(Application de l'analyse à la touche sur des surfaces polies)

par *R. Galopin* à Genève

INTRODUCTION

La détermination des minéraux métalliques par le microscope polarisant ne présente pas autant de facilités que celle des minéraux transparents. Exception faite du pouvoir réflecteur, qui fournit une donnée précise, les propriétés optiques que l'on peut définir sont plus ou moins relatives, et de ce fait la comparaison joue souvent un plus grand rôle que l'expression de valeurs quantitatives déterminées.

Il arrive fréquemment, lors d'une détermination, qu'il se présente plusieurs possibilités, et que le minéral à identifier réunit un certain nombre de caractères dont l'ensemble est très proche des propriétés de tel ou tel minéral. C'est alors que les méthodes chimiques sont utilement employées et viennent le plus souvent apporter des données décisives.

On dispose, en effet, de deux méthodes chimiques courantes: Celle, développée par MURDOCH, FARNHAM, SHORT, VAN DER VEEN, ... qui consiste à établir la sensibilité du minéral vis à vis d'un ensemble de réactifs; la seconde, microchimique, adaptée aux exigences de la minéralogie par SHORT, FUCHS-BRAUNS, FEIGL, ... cherche à obtenir sous le microscope des corps bien cristallisés et très caractéristiques, et ceci en faisant agir des réactifs sur une parcelle du minéral inconnu prélevée à cet effet. Ces deux procédés, qui donnent d'excellents résultats, demandent néanmoins du temps, ainsi qu'une certaine expérience pratique; elles ont, de plus, l'inconvénient d'altérer la préparation qui doit être repolie pour un nouvel examen microscopique.

LA MÉTHODE DES EMPREINTES

Elle est le résultat de la recherche d'un procédé à la fois sensible, rapide et simple. Elle est basée sur l'application d'un mode d'analyse, relativement récent, employé en chimie sous le nom d'analyse „à la touche“.

Rappelons que l'analyse à la touche, développée et mise au point par GUTZEIT, FEIGL, FALCIOLA, ... consiste à déceler les éléments en les combinant avec des réactifs spécifiques, qui forment avec eux des complexes colorés caractéristiques. Ces réactions sont extrêmement sensibles et s'opèrent avec succès sur de très petites quantités de matière.

H. LEITMEIER et F. FEIGL se sont servis de cette méthode pour l'analyse des phosphates. Ils attaquent le minéral en posant sur sa surface une goutte d'acide, qui est ensuite recueillie au moyen d'un papier filtre sur lequel la réaction sera effectuée. Cette façon de procéder ne donne pas d'empreinte.

M. NIESSNER, par contre, obtiendra une empreinte dans son étude des alliages en appliquant sur la surface métallique un papier gélatine imbibé d'une solution d'attaque; en déposant sur ce papier une goutte de réactif, il apparaîtra non seulement le complexe coloré, qui caractérise le ion cherché, mais aussi la forme de la région de la surface qui contient ce ion.

C'est ce procédé qui trouvera son utile application dans l'étude des minéraux métalliques (voir réfé. bibliog. No. 14).

PROCÉDÉS D'ATTAQUE

L'attaque des minéraux sert non seulement à dissoudre un peu de matière, qui permettra de faire l'essai analytique, mais indique aussi la sensibilité du minéral vis à vis de tel ou tel agent chimique, ce qui différencie parfois dès cette attaque le minéral d'un autre. Mais les minéraux métalliques résistent souvent à l'action des acides et des bases, et la solution d'attaque, qui imprègne le papier gélatine appliqué sur la surface polie, reste sans effet.

On peut vaincre, en bien des cas, cette difficulté en employant un faible courant électrique, comme A. GLASUNOV et J. KRIVOHILAVY l'ont fait pour les métaux et comme HILLER, en particulier, l'a adapté aux exigences des minerais.

L'attaque électrolytique est plus rapide et complète que l'attaque ordinaire, et donne par ce fait des empreintes plus colorées et aux contours plus nets. On peut l'appliquer, moyennant certaines dispositions, à des minéraux contenus dans une gangue isolante, à la condition évidemment qu'ils soient eux-mêmes conducteurs.

L'attaque électrolytique étant plus efficace, il est plus facile de déceler, à côté des éléments normaux du minéral, les éléments accessoires qui les accompagnent (voir HILLER: travaux à paraître).

Ceci a d'ailleurs plus un intérêt purement analytique qu'un avantage pour les expériences de différenciation.

Malgré les avantages indiscutables de l'emploi du courant électrique, l'attaque par simple contact ne doit pas être abandonnée; elle est facilement applicable, ne demande pas de matériel spécial, et, de plus, elle fait apparaître avec plus de netteté la différence de solubilité des minéraux, ce qui est une donnée utile à la détermination.

PROCÉSSUS DE L'ATTAQUE SANS COURANT

L'empreinte se fera sur un papier d'épreuve photographique soigneusement débarrassé de ses sels d'argent.

Le papier-gélatine est trempé dans la solution d'attaque jusqu'à ce qu'il en soit bien imprégné. Après l'avoir pressé entre deux papiers filtres afin d'éliminer les dernières gouttes de liquide, il est posé sur la surface du minéral poli. Celui-ci est fixé par de la plastine sur un porte-objet, puis est placé dans la presse à main à faces parallèles de Leitz. On ajoutera sur la presse, dont on aura retiré le ressort, un poid d'un kilo environ pour que le papier adhère bien à toutes les parties du minéral. On laissera l'attaque se faire durant quelques minutes (3—8 min. suivant les cas). Le papier, ensuite retiré, est alors prêt à recevoir le réactif spécifique de l'élément que l'on recherche.

Pour que l'attaque se fasse d'une façon satisfaisante, il importe que le contact entre le papier et le minéral soit complet; cette condition n'est pas toujours facile à réaliser, surtout en ce qui concerne les minéraux mous contenus dans une gangue dure.

CAS DES MINÉRAUX MOUS

On sait qu'un polissage un peu prolongé d'une surface de minéral a pour effet d'accentuer le relief des minéraux durs et de surcreuser les plages des minéraux mous. Il est souvent difficile, dans ce dernier cas, de bien amener le papier-gélatine au contact avec les dits minéraux, ce qui rend toute attaque impossible. Le papier-gélatine qui ordinairement recouvre largement la préparation se ploie sur les bord sous l'action de la presse, et se tend en son milieu, ne pouvant ainsi épouser les irrégularités du relief.

On peut remédier à cet inconvénient en ne polissant que brièvement la préparation, mais elle sera alors impropre à un examen optique qui est indispensable.

Un contact satisfaisant entre le minéral et le papier s'obtient en intercalant entre ce dernier et la presse un carré un peu épais soit

de caoutchouc soit de feutre, soit encore de la plasticine entourée de papier d'étain. Ce corps souple moulera le papier-gélatine dans les différents plans de la préparation. On emploiera aussi avec avantage des papiers plus petits que la surface du minerai pour éviter qu'ils se tendent en se repliant sur les bords. Il suffit, et il est souvent préférable, de ne recouvrir que la plage étudiée et ses environs immédiats.

Si le résultat obtenu est encore insuffisant, ce qui peut être le cas pour des petites inclusions tendres dans une gangue dure, on pourra renoncer à l'empreinte et agir, selon FEIGL, en posant une goutte de la solution d'attaque. La réaction spécifique se fera sur le papier filtre avec lequel la goutte est recueillie. Il faut dans ce cas connaître la composition de la gangue, ou s'assurer, par un essai préalable, qu'elle ne contient pas le ion cherché dans le minéral.

ACTION DE L'ATTAQUE SUR LA SURFACE POLIE

Le premier effet d'une attaque chimique sur un minéral, en vue d'en faire ressortir la structure, est de remettre en évidence les raies dues au polissage. Or, dans la méthode des empreintes, on peut effectuer des séries d'attaques ordinaires sans qu'il apparaisse, sur la surface polie, la moindre trace de ces raies.

On remarque aussi que les empreintes des premiers essais sont plus nettes et plus intenses et qu'il faut après un certain nombre d'expériences augmenter le temps de l'attaque et la concentration de la solution d'attaque si l'on veut obtenir encore des résultats satisfaisants; enfin, après une dizaine d'opérations ce n'est plus guère que les bords et les fentes du minéral qui apparaissent sur l'empreinte, les parties lisses ne se laissant plus dissoudre. Il faudra repolir de nouveau pour obtenir des résultats meilleurs, et cela avant même que les raies de polissage aient réapparu.

On peut déduire de ces observations combien la surface du minéral poli est soluble. Il semble que cette facilité de solubilisation soit due à cette pellicule superficielle qui, selon SCHNEIDERHÖHN, se forme sous l'action du polissage. L'action mécanique du frottement doit certainement diminuer la cohésion du minéral et préparer l'effet de la solution d'attaque. A l'appui de cette hypothèse est le fait que certains minéraux sont inattaquables par un acide déterminé lorsqu'on désire faire ressortir leur structure, mais le sont suffisamment par ce même acide pour donner une empreinte. C'est le cas en particulier de la smaltine, de la chloantite, et de la löllingite vis à vis de l'acide chlorhydrique. Enfin si les bords et les fentes des plages se

marquent encore nettement sur l'empreinte après des expériences répétées, alors que les parties lisses ne s'attaquent plus, c'est probablement dû à l'accumulation de débris du minéral arrachés par le polissage.

Peut être cette perte progressive de la solubilité du minéral est-elle la conséquence de la formation d'un produit insoluble, résultant de la combinaison d'un élément du minéral avec le solvant, qui formerait ainsi une couche protectrice; mais il semble qu'un simple lavage devrait éliminer cette couche et redonner au minéral sa solubilité première, ce que nous n'avons pas remarqué.

Ces observations montrent l'extrême sensibilité des méthodes à la touche et le peu de matière qu'il faut pour obtenir une bonne empreinte.

DIFFERENCIATION CHIMIQUE

(Recherche des ions)

Les essais chimiques appliqués systématiquement sur un minéral douteux apportent les données nécessaires à sa détermination définitive, mais l'expérience montre qu'il ne faut pas généraliser sans autre à tous les minéraux les réactions spécifiques mais qu'il faut tenir compte des facteurs particuliers à chaque cas. L'analyse à la touche fournit, pour la méthode des empreintes, des réactifs spécifiques qui forment avec les divers ions des complexes colorés caractéristiques; mais souvent ces réactifs se combinent avec plusieurs ions, en donnant il est vrai des teintes différentes. La coexistence de tels ions peut gêner considérablement l'expérience et il faut avoir recours à d'autres réactifs plus spécifiques.

Ainsi l'antimoine pourra être cherché avec le sulfure d'ammonium dans la stibine mais non dans la breithauptite car dans ce dernier cas le nickel réagit aussi en donnant une empreinte qui voile celle de l'antimoine. Il faudra donc, lors de la recherche d'un ion, tenir compte des autres ions qui peuvent l'accompagner et agir en conséquence.

D'autre part, vis à vis des solutions d'attaque, les minéraux se comportent très irrégulièrement; les attaques se feront avec des bases et des acides de concentration variable suivant les cas. On pourra déjà, dès l'attaque, faire des observations propres à différencier les minéraux.

Enfin remarquons que les expériences négatives, c'est à dire qui ne donnent pas d'empreinte, fournissent aussi une utile donnée en démontrant l'absence du ion cherché; mais pour qu'une telle donnée soit valable, il faut que la solution d'attaque employée ait donné

précédemment la preuve qu'elle agissait sur le minéral étudié; sans cela rien ne permet d'interpréter une réaction négative comme la preuve de l'absence du ion cherché plutôt que comme un simple défaut d'attaque.

Ces observations indiquent qu'il ne faut pas appliquer sans autre l'analyse à la touche à la minéralogie, mais que chaque minéral doit être étudié pour lui-même. Je ne donnerai donc pas les réactions spécifiques pour chaque ion séparément, mais j'indiquerai la façon de les déceler dans chaque minéral considéré. Ceux-ci seront groupés en série; chaque série contiendra les minéraux qui ont des propriétés physiques et optiques voisines et qui peuvent être confondus. Les séries 1 et 2, déjà étudiées avec G. GUTZEIT, ont été entièrement revues et les résultats regroupés suivant la disposition indiquée plus haut.

SÉRIE 1

Elle comprend les minéraux suivants

Gersdorffite (NiAsS) Ullmannite (NiSbS)
Smaltine-Chloantite ($\text{CoAs}_2 - \text{NiAs}_2$) Linnéite ($(\text{CuNiCoFe})(\text{NiCoFe})_2\text{S}_4$)

Il est fait abstraction dans les formules des éléments accessoires, qui se révèlent rarement après une attaque sans courant électrique.

Les minéraux de cette série sont tous isotropes, ont une couleur blanche presque identique, un pouvoir réflécteur élevé (de 42 % pour l'Ullmannite à 57 % pour la smaltine, en radiation orange) et enfin une dureté voisine de 5.

Recherche des ions

La *gersdorffite* (NiAsS) est attaquée par HNO_3 et HCl à 20—30 % et par NH_3 concentré.

Recherche du nickel

Le minéral est attaqué par un acide durant 3—4 minutes, le papier-gélatine est alors retiré et l'on dépose dessus une goutte d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime; puis il est exposé aux vapeurs d'ammoniaque afin de neutraliser l'excès d'acide. Il apparaît après un moment une empreinte rose, qui révèle la présence du nickel.

Recherche du soufre

Après attaque du minéral par l'acide nitrique 20 %, on ajoute sur le papier-gélatine, une goutte d'une solution de 2 grammes d'oxyde antimonieux (Sb_2O_3) dans 50 centimètres cubes d'acide chlor-

hydrique à 40 %, puis on alcalinise sur les vapeurs d'ammoniaque. Une empreinte jaune de sulfure d'antimoine indique le présence du soufre.

Il est possible d'attaquer directement le minéral par la solution de Sb_2O_3 , mais la formation instantanée du complexe fait souvent adhérer fortement le papier à la surface polie.

Recherche de l'arsenic

L'attaque se fera avec un mélange, à part égale, de perhydrol et d'ammoniaque concentré. Cette solution dissoud et oxyde l'arsenic. En ajoutant une goutte d'une solution diluée de nitrate d'argent, il se forme une empreinte brune rougeâtre d'arsenate d'argent, qui indique le présence de l'arsenic.

L'*ullmannite* (NiSbS) s'attaque par HNO_3 et HCl à 20—30 % et difficilement par NH_3 concentré.

Recherche du nickel et du soufre

On opérera comme dans le cas précédant, en prolongeant un peu le temps de l'attaque, l'*ullmannite* résistant plus que le *gersdorffite* à l'action de l'acide.

Recherche de l'antimoine

Après une attaque de 5 minutes environ par l'acide nitrique 20 %, on dépose sur le papier une goutte d'une solution concentrée d'hypo-sulfite de soude ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), puis on expose aux vapeurs d'ammoniaque. L'empreinte jaune du sulfure d'antimoine indique la présence de cet élément.

Les *smaltine-chloantite* (CoAs_2 — NiAs_2) sont attaquées par HNO_3 et HCl 20—30 %, et par l'ammoniaque concentré.

Ces deux minéraux sont très fréquemment mêlés en proportions variables; le cobalt et le nickel se trouveront souvent ensembles, mais pourront aussi exister l'un sans l'autre.

Recherche du nickel et de l'arsenic

On opérera comme il l'a été indiqué plus haut pour la *gersdorffite*.

Recherche du cobalt

Après l'attaque par l'acide nitrique 20 %, pendant 4—5 minutes, on dépose sur le papier une goutte du réactif spécifique, c'est à dire d'une solution à 1½ % de α -nitroso- β -naphtol dans l'acide acétique

à 50 % ; on alcalinise sur les vapeurs d'ammoniaque. Le cobalt se révèle par une empreinte rouge-vermillon, qui recouvre celle, jaune brunâtre, du nickel.

On peut également employer comme réactif l'acide rubéique, qui par alcalinisation donne avec le cobalt un complexe jaune-rosâtre. Mais ce réactif donne avec le nickel une coloration bleue foncée, soluble dans le cyanure de potassium, avec lequel on peut donc l'éliminer et faire ainsi ressortir l'empreinte du cobalt seule. Ces deux couleurs, bleue et rose, se mêlent souvent sans se voiler mutuellement; on pourra donc avec l'acide rubéique, en solution alcoolique, déceler en même temps le cobalt et le nickel, et parfois voir celui qui domine. Des essais avec les réactifs plus spécifiques complèteront l'expérience.

La *linnéite* $((\text{NiCoFe})_2 (\text{NiCoFeCu})\text{S}_4)$ ne s'attaque guère que par l'acide nitrique 30—40 % et souvent ne s'attaque pas.

En effet, alors que certaines linnéites, notamment celle de N'Kana (Rhodésie), résistent à toute attaque et n'offre que des réactions négatives, d'autres, notamment un échantillon de Siegen, donnent des empreintes positives pour le nickel, le cobalt, le fer et le cuivre, qui, si elles ne sont pas très vives, sont indiscutables. Remarquons que cette linnéite de Siegen n'est pas absolument isotrope.

Les linnéites seront donc caractérisées par leur résistance à l'attaque, et, pour celles qui ne seront pas dans ce cas, elles seront déterminées par les réactions du fer et du cuivre.

Recherche du fer

Après attaque par l'acide nitrique 30 %, durant 5 minutes environ, on ajoute une goutte d'une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium.

L'empreinte bleue de Prusse, qui indique le fer, apparaît de suite en milieu acide.

Recherche du cuivre

L'attaque se fait comme pour le fer. Le réactif spécifique sera l'acide rubéique, en solution alcoolique, qui donne avec le cuivre une empreinte brune-verdâtre; celle-ci apparaît directement en milieu acide, puis s'accroît par alcalinisation et persiste sous l'action de l'acide acétique.

En résumé, pour déterminer un minéral incertain, rentrant dans cette série, on peut procéder de la façon suivante:

Attaquer le minéral par un mélange de perhydrol et d'ammoniaque concentré, en vue de rechercher l'arsenic.

La réaction de l'arsenic est positive: le minéral est soit la gersdorffite soit la smaltine-chloantite¹⁾. La réaction positive du cobalt décidera pour la seconde alternative. Si la réaction du cobalt est négative nous pouvons hésiter entre la smaltine pure et la gersdorffite: une réaction positive du soufre détermine celle-ci.

La réaction de l'arsenic est négative: le minéral est soit l'ullmannite soit la linnéite.

Une empreinte jaune de l'antimoine indique le premier minéral. Un essai avec l'acide rubéique qui donne, en milieu acide, l'empreinte verte du cuivre déterminera la linnéite. En traitant cette empreinte par KCN, elle disparaît et celle du cobalt apparaît par alcalinisation. Si toutes les attaques sont sans effet, ce qui est facile à vérifier en cherchant le nickel par le diméthylglyoxime, on se trouve bien en présence de la linnéite.

SÉRIE 2

Elle comprend les minéraux suivants

Mispickel (FeAsS)	Löllingite (FeAs_2)
Safflorite-Rammelsbergite ($\text{CoAs}_2 - \text{NiAs}_2$)	Cobaltine (CoAsS)

Les minéraux de cette série sont tous anisotropes; ils ont un éclat et une couleur blanche très voisins, un pouvoir réflecteur élevé (aux environs de 50 % pour la radiation orange) et une dureté de 5 à 5½.

Recherche des ions

Le *mispickel* (FeAsS) s'attaque par HNO_3 et HCl à 20—35 %, mais résiste à l'action de KOH , 30 %, et de NH_3 concentré.

Recherche du soufre

On attaquera par l'acide nitrique 20 %, durant 5 à 6 minutes, puis on ajoutera le réactif (sol. chlorhydrique de Sb_2O_3), avant d'exposer le papier aux vapeurs d'ammoniaque.

L'attaque directe par le réactif produit de suite l'empreinte, mais le papier-gélatine, s'il n'est pas bien imprégné de la solution, adhère fortement à la surface polie et se déchire lorsqu'on le retire.

¹⁾ L'antimoine donne aussi un complexe avec le nitrate d'argent, mais plus clair que celui de l'arsenic. Ici l'ullmannite, qui s'attaque difficilement par l'ammoniaque concentré, ne donne pas d'empreinte d'antimoine pouvant être confondue avec celle de l'arsenic, qui est parfaitement nette.

Recherche du fer

On le décèle, comme indiqué précédemment, par le ferrocyanure en milieu acide.

Recherche de l'arsenic

Le mispickel résistant à l'attaque par l'ammoniaque, il faudra, selon le procédé indiqué dans une note précédente (15), attaquer par un acide, traiter par le sulfure d'ammonium, puis à l'acide chlorhydrique étendu, et enfin oxyder par le perhydrol avant de mettre le nitrate d'argent pour former l'arséniate d'argent qui colore l'empreinte.

Ce processus de dissolution, de précipitation et d'oxydation successives est trop long, il altère la gélatine et laisse à l'empreinte des teintes qui peuvent prêter à confusion. Il est préférable de ne pas chercher l'arsenic dans ce cas.

La *löllingite* (FeAs_2) s'attaque, plus facilement que le mispickel, par HNO_3 et HCl 20—35 %, mais résiste à l'action de KOH 30 % et de NH_3 concentré.

Recherche du fer

Par le ferrocyanure de potassium en milieu acide; les empreintes sont plus vives que pour le mispickel.

Recherche de l'arsenic

Mêmes remarques que pour le mispickel.

Les *safflorite-rammelsbergite* (CoAs_2 — NiAs_2) s'attaquent par HNO_3 et HCl 20—35 % et par NH_3 concentré.

Recherche du nickel

Après l'attaque par l'acide nitrique 20 %, durant 3—5 minutes, on recherche le nickel par la diméthylglyoxime ou par l'acide rubéique, en milieu alcalin.

Recherche du cobalt

On décelera ce métal avec l' α -nitroso- β -naphtol ou par l'acide rubéique.

Recherche de l'arsenic

Attaquer, durant 4—5 minutes, par le mélange à part égale de perhydrol et d'ammoniaque concentré, faire ressortir l'empreinte par le nitrate d'argent.

La *cobaltine* (CoAsS) résiste à l'attaque des bases et des acides: toutes les réactions spécifiques seront alors négatives, ce qui caractérisera ce minéral.

En résumé, pour déterminer un minéral appartenant à cette série on peut procéder de la façon suivante:

Attaquer par le mélange de perhydrol et d'ammoniaque en vue de rechercher l'arsenic.

La réaction de l'arsenic est positive: le minéral est une safflorite-rammelsbergite, qui seule s'attaque par l'ammoniaque.

La réaction de l'arsenic est négative: on recherche le fer par le ferrocyanure, après attaque par un acide.

La réaction du fer est négative: le minéral est le cobaltine.

La réaction du fer est positive: le minéral est soit de la löllingite soit du mispickel. Une réaction positive du soufre identifie ce dernier. Comme cette dernière réaction n'est pas toujours très nette, la différenciation de ces deux minéraux n'est pas absolument sûre dans tous les cas.

SÉRIE 3

Elle comprend les minéraux suivants

Berthiérite ($\text{FeS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$)	Boulangérite ($3\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$)
Bournonite ($2\text{PbS} \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$)	Bismuthine (Bi_2S_3)
Stibine (Sb_2S_3)	

Tous ces minéraux sont physiquement et optiquement très semblables: de dureté faible (2—3), de couleur grise, d'un pouvoir réflecteur modéré (voisin de 35 % pour la radiation orange), enfin plus ou moins fortement anisotropes et polychroïques.

Cette série présente des difficultés de deux ordres:

a) d'ordre mécanique, car la faible dureté des minéraux fait qu'ils sont souvent, sur la surface polie, en plages surcreusées ce qui augmente les obstacles à un bon contact d'attaque. La technique d'expérience devra être modifiée comme cela a été indiqué plus haut dans le paragraphe „Cas des minéraux mous“.

b) d'ordre chimique, à cause de la grande résistance à l'action des bases et des acides qui caractérise cette série. Il faudra, pour réussir une empreinte, soit prolonger le temps d'attaque, ce qui augmente la diffusion de la solution dans la gélatine et rend l'empreinte floue, soit user d'acides et de bases assez concentrés, ce qui altère la gélatine

et peut influencer la réaction spécifique. C'est le cas en particulier pour la :

Recherche du soufre

Cet élément est représenté dans tous les minéraux de la série, et sa recherche n'a d'autre intérêt que celui de vérifier la réussite de l'attaque.

Celle-ci se fera par l'acide nitrique qui est le seul qui dissout tous nos minéraux, et encore faut-il porter sa concentration à 40 %. Le réactif spécifique sera toujours l'oxyde d'antimoine en solution chlorhydrique. Mais la forte concentration de l'acide nitrique amène des perturbations. Lorsqu'on alcalinise un peu brusquement en exposant le papier-gélatine aux vapeurs ammoniacales l'empreinte, si l'attaque a réussi, prend une teinte jaune-brunâtre, sans doute due à la formation de vapeurs nitreuses; il n'est plus possible d'identifier avec certitude l'empreinte jaune qui indique le soufre.

Si, d'autre part, on trempe le papier dans une solution ammoniacale diluée, pour alcaliniser avec plus de prudence, la gélatine, en partie désagrégée par l'acide fort, se disperse dans le liquide.

Pour remédier à ces inconvénients, il faudra expérimenter sur des surfaces fraîchement polies qui s'attaquent plus facilement et exigent des acides moins concentrés. On pourra aussi procéder de la façon suivante :

Après avoir attaqué par l'acide nitrique 40 %, on exposera courtement le papier-gélatine aux vapeurs d'ammoniaque, puis, avec une baguette de verre, on posera sur lui une goutte du réactif spécifique. On laisse ce dernier pénétrer pendant quelques instants dans la gélatine, puis on expulse l'excès en soufflant dessus. Après avoir laissé sécher un moment, l'alcalinisation est achevée en posant quelques gouttes d'ammoniaque dilué sur le papier en évitant de frotter la gélatine avec la baguette. L'empreinte apparaît alors, et s'accroît en séchant.

Recherche des ions

La *berthierite* ($\text{FeS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$) est le seul minéral de la série qui s'attaque par KOH 40 %. Il est aussi caractérisé par le fer.

Recherche du fer

Son réactif spécifique est, comme précédemment, le ferrocyanure de potassium, dont on mettra une goutte après attaque par la potasse 40 %.

L'empreinte se révélera lorsqu'on passe en milieu acide en ajoutant sur le papier un peu d'acide chlorhydrique dilué. Comme le fer est un élément très répandu, il importe de contrôler soigneusement si l'empreinte correspond à la plage analysée.

Recherche de l'antimoine

Elle se fera avec le même réactif que précédemment indiqué dans les séries 1 et 2. Et si on emploie un acide d'attaque concentré, il faut agir avec les mêmes précautions que pour la recherche du soufre. La détermination de l'antimoine n'a pas dans cette série beaucoup d'intérêt, cet élément étant représenté dans presque tous les minéraux qui la composent.

La *boulangerite* ($3 \text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$) ne s'attaque guère que par l' HNO_3 40 %. On le détermine par la réaction positive du plomb, et celle négative du cuivre.

Recherche du plomb

Le réactif spécifique est la galloxyanine en solution alcoolique, qui ajoutée après l'attaque, donne une empreinte bleue qui persiste lorsqu'on alcalinise avec des vapeurs d'ammoniaque. Ce réactif, bleuté naturellement, devient rose en milieu alcalin mais vire au bleu en présence du plomb. L'empreinte n'est jamais très colorée, à cause de la difficulté d'attaque et du peu de matière dissoute.

Un autre réactif, plus simple, est le sulfure d'ammonium, qui donne avec le plomb une empreinte rouge-orange parfaitement nette. Celle-ci apparaît directement en milieu acide par addition du réactif après l'attaque.

„Ces deux réactions sont aussi applicables à la bournonite“.

La *bournonite* ($2 \text{PbS} \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$) s'attaque particulièrement mal; il faut employer HNO_3 à 40—50 %.

Elle se détermine par la réaction du cuivre et du plomb.

Recherche du cuivre

On opérera comme pour la linnéite.

Recherche du plomb

On opérera comme pour la boulangerite.

La *bismuthine* (Bi_2S_3) est le seul minéral de la série qui soit attaqué par HCl 30 %. On emploiera de préférence cet acide ce qui permettra déjà de faire une observation propre à identifier le minéral. Il s'at-

attaque aussi par HNO_3 40 %. La réaction caractéristique sera celle du bismuth.

Recherche du bismuth

Après l'attaque à l'acide chlorhydrique 30 %, on ajoute une goutte de sulfure d'ammonium sur le papier. Une empreinte brune-rougeâtre qui apparaît déjà en milieu acide, indique le présence du bismuth. Si l'empreinte est faible on pourrait la confondre avec celle donnée par le plomb. Mais le fait qu'elle est positive après une attaque à l'acide chlorhydrique suffit à déterminer la bismuthine avec certitude.

La *stibine* (Sb_2S_3) n'est guère attaquée que par HNO_3 à 40—50 %. Sa réaction caractéristique est celle de l'antimoine, qui a ici un intérêt particulier étant le seul élément qui accompagne le soufre.

Recherche de l'antimoine

Ici aucun autre élément ne venant voiler la réaction, on obtiendra une empreinte jaune du sulfure d'antimoine, au moyen du sulfure d'ammonium. L'empreinte, parfois un peu orangée, apparaît en milieu acide et persiste en milieu alcalin. Sa teinte claire est un bon indice de détermination pour la stibine.

En résumé, l'identification d'un minéral de cette série pourra se faire de la façon suivante:

Attaquer le minéral douteux par la potasse 40 % et rechercher le fer.

Si la réaction du fer est positive, le minéral est de la berthièrite.

Si la réaction est négative il faut attaquer par l'acide chlorhydrique et rechercher le bismuth.

Si la réaction du bismuth est positive, le minéral est la bismuthine.

Si la réaction est négative on attaque alors par l'acide nitrique 40 %, et on traite le papier par le sulfure d'ammonium:

Si l'empreinte qui se forme est jaune orangée claire, nous avons la stibine.

Si l'empreinte est brunâtre foncée le minéral est soit la boulangérite soit la bournonite. Une réaction positive du cuivre déterminera ce dernier minéral.

SÉRIE 4

Elle comprend les minéraux suivants

1er Groupe

Millérite (NiS)

Breithauptite (NiSb)

Nickéline (NiAs)

2me Groupe

Chalcopyrite (CuFeS_3)Pyrrhotine ($\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$)

Pentlandite((NiFe)S)

Ces minéraux peuvent être facilement confondus, à l'exception de la chalcopyrite, qui est dans la plupart des cas reconnaissable; si nous la joignons à la série c'est pour qu'elle ne reste pas à l'écart de nos recherches systématiques.

Ces minéraux sont tous de dureté moyenne ($4 \cdot 5\frac{1}{2}$) et sont en surface polie ni trop en relief ni en plages surcreusées.

De couleur jaune, plus ou moins foncée, ils ont un pouvoir réflecteur assez comparable (il varie, pour la radiation orange, de 37% dans la pyrrhotine à 55 % dans la nickéline).

Polychroïques, d'intensité variable, ils sont tous anisotropes à l'exception de la pentlandite qui sera étudiée avec la série à cause de sa fréquence au côté de la pyrrhotine.

Cette série se caractérise aussi par sa grande résistance aux attaques d'agents chimiques, ce qui nécessite l'emploi de bases et d'acides concentrés, avec les inconvénients que cela comporte (voir série 3).

Recherche des ions

1er groupe

Recherche du nickel

Ce métal se trouve dans tous les minéraux du groupe; on le cherchera pour vérifier la réussite de l'attaque et cela par le diméthylglyoxime, comme déjà indiqué.

La *millérite* (NiS) s'attaque par HNO_3 et HCl à 40 %. Sa réaction caractéristique sera celle du soufre.

Recherche du soufre

Le réactif spécifique sera la solution chlorhydrique de Sb_2O_3 .

L'attaque se fait soit par l'acide nitrique 40 % en prenant les précautions indiquées pour la 3me série, soit directement par le réactif spécifique, ce qui évite le jaunissement du papier par les vapeurs nitreuses lorsqu'on alcalinise.

La *breithauptite* (NiSb) ne s'attaque que difficilement et par NHO_3 à 40 % seulement. La durée de son attaque doit être de 4—8 minutes. Sa réaction caractéristique est celle de l'antimoine.

Recherche de l'antimoine

Ici la présence du nickel empêche l'usage du sulfure d'ammonium avec qui il donne un précipité noir. Le réactif spécifique sera donc la solution saturée d'hyposulfite de potassium. On attaquera et on fera la réaction avec les mêmes précautions que pour la recherche du soufre, c.-à-d. en alcalinisant prudemment.

La *nickeline* (NiAs) s'attaque par HNO_3 et HCl , 30—40 % et par NH_3 concentré. Sa réaction caractéristique sera elle de l'arsenic.

Recherche de l'arsenic

Le réactif spécifique est encore le nitrate d'argent, qu'on ajoute après l'attaque par le perhydrol et l'ammoniaque. L'empreinte brune-rougeâtre apparaît immédiatement.

2^{me} groupe

Recherche du fer

Cet élément est commun aux trois minéraux du groupe et on pourra par lui vérifier la réussite de l'attaque; on le décèlera en milieu acide par le ferrocyanure de potassium. Le soufre, autre élément commun, peut servir aussi à contrôler l'effet de l'attaque.

La *pyrrhotine* ($\text{Fe}^n\text{S}_{n+1}$) s'attaque bien soit par HNO_3 20 %, soit par HCl 30 %, soit enfin, quoique moins facilement, par KOH 30 %.

Sa détermination se fera par la réaction positive du fer et par celles négatives du nickel et du cuivre, en procédant comme précédemment. Pour les recherche du nickel et du cuivre on emploiera l'acide rubéique qui est spécifique pour les deux métaux.

La *pentlandite* ((FeNi)S) s'attaque relativement facilement par HNO_3 et HCl 30 %.

Sa détermination se fera par les réactions positives du fer et du nickel, suivant les procédés indiqués. La pentlandite est parfois incluse en filonnets si minces dans la pyrrhotine, qu'ils échappent à l'examen microscopique à faible grossissement; par contre, ils se révèlent lors de l'essai à la touche.

La *chalcopyrite* (CuFeS_3) résiste fortement aux attaques et nécessite l'emploi soit de HNO_3 , 40 % soit de KOH , 30—40 %.

Sa réaction caractéristique sera celle du cuivre, dont la présence sera révélée par l'acide rubéique, comme déjà indiqué plus haut. L'empreinte brune-verdâtre n'est pas altérée par l'acide acétique; elle

ne sera jamais bien colorée, vu la difficulté qu'on a à attaquer la chalcoppyrite, fait qui contribue à sa détermination.

En résumé, l'identification d'un minéral de cette série se fera comme suit:

Attaquer par l'acide nitrique, 40 %, et rechercher le fer:

Une réaction positive du fer fait attribuer le minéral au 2^{me} groupe.

Un essai avec l'acide rubéique produira:

soit une empreinte bleue du nickel; le minéral est le pentlandite;

soit celle verdâtre du cuivre; nous avons la chalcoppyrite;

soit enfin l'essai est négatif; le minéral est la pyrrhotine.

Une réaction négative du fer fait attribuer le minéral au 1^{er} groupe.

Après avoir fait ressortir le nickel, pour vérifier ainsi l'effet de l'attaque, on recherchera successivement l'arsenic, le soufre et l'antimoine, dans cet ordre donné.

NB. Pour des reproductions photographiques d'empreintes, voir les références bibliographiques No. 14 et 17.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. M. N. SHORT. Microscopic determination of the ore minerals. U. S. Geol. Surv. Bull. 825, 1931.
2. H. SCHNEIDERHÖHN und P. RAMDOHR. Lehrbuch der Erzmikroskopie. Berlin 1931 et 1934.
3. F. FEIGL. Qualitative Analyse, mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig 1931.
4. P. FALCIOLA. Prodotti organici e saggi specifici in chimica analytica. L'Industria Chimica, Torino, fasc. 10, 11, 12, (1931) et fasc. 1 (1932).
5. G. GUTZEIT. Sur une méthode rapide d'analyse qualitative. C. R. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève 55 (1928) et Helv. Chem. Acta 12 (1929).
6. P. WENGER et G. GUTZEIT. Manuel de chimie analytique qualitative minérale. Genève 1933.
7. M. NIESSNER. Voir Eisenhüttenk., 3 (1929), 157; Mikrochemie 8 (1930), 1 et 12 (1932), 1.
8. H. LEITMEIER et F. FEIGL. Voir Tscher. Min. Petr. Bull. 38 (1928), 224.
9. A. GLAZUNOV. Voir Communications aux 8^{me} et 9^{me} Congrès de chimie industrielle, 1928 et 1929. Strojnický obzor (1929).
10. A. GLAZUNOV et J. KRIVOHLEVY. Voir Ztschr. f. phys. chem. Abt. A, 161 (1932).
11. P. WENGER, G. GUTZEIT et TH. HILLER. Sur un procédé d'attaque électrolytique des minéraux opaques et sur son application à la technique des empreintes de surfaces polies. C. R. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève 51 (1934).
12. TH. HILLER. Contribution à l'étude des minéraux opaques par la méthode des empreintes; perfectionnements apportés à la technique d'attaque électrolytique. C. R. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève 52 (1935).

13. TH. HILLER. Sur la détermination de quelques linnéites de la Rhodésie du Nord et du Katanga par la méthode des empreintes. Idem.
14. M. GYSIN, G. GUTZEIT et R. GALOPIN. Essai de détermination indirecte des minerais en surface polie par l'application de la méthode à la touche. C. R. Soc. Phys. et Hist. Nat., 50 (1933).
15. G. GUTZEIT et R. GALOPIN. Différenciation chimique par la méthode à la touche, de quelques sulfosels voisins en surface polie. C. R. Soc. Phys. et Hist. Nat., 51 (1934) (1ère et 2me Série).
16. R. GALOPIN. Différenciation chimique par la méthode à la touche des minéraux métalliques polis. 3me et 4me Séries. C. R. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève, 52 (1935).
17. M. GYSIN et TH. HILLER. Sur l'étude de quelques cuivre gris par la méthode des empreintes. Bull. Suisse de Min. et Pétr. 15 (1935).

Genève, Musée d'Histoire naturelle, Janvier 1936.

Reçu le 27 janvier 1936.