Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 16 (1934)

Artikel: Différenciation chimique : par la méthode à la touche, de quelques sulfosels voisins en surface polie

Autor: Gutzeit, G. / Galopin, R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-741492

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

(3) SUESS, E., *La face de la terre* (trad. de Margerie), t. III. Paris 1913.
(4) BLANFORD, W. T., *On the Geology of a portion of Abyssinia.* Quart. Journ. Geol. Soc., vol. XXV. Londres, 1869.
(5) AUBRY, A., *Observations géologiques sur les Pays Danakils, Somalis, le Royaume du Choa et les Pays Gallas.* Bull. Soc. Geol. Fr., vol. XIV. Paris, 1886.
(6) GREGORY, J. W., *The Rift Valleys and Geology of East Africa.* Londres, 1921.
(7) ARSANDAUX, H., *Contribution à l'étude des roches alcalines de l'Est-Africain.* C. R. Scient. Mission Duchesne-Fournet. Paris, 1906.
(8) TEILHARD DE CHARDIN et LAMARE, P., *Etudes géologiques en Ethiopie, Somalie et Arabie méridionale. — Le cañon de l'Aouache.* Mém. Soc. Geol. Fr., nouv. sér., t. IV, fasc. 3-4. Paris, 1930.

G. Gutzeit et R. Galopin. — *Différenciation chimique, par la méthode à la touche, de quelques sulfosels voisins en surface polie.*

Dans une précédente note [1], nous avons énoncé les principes d'une méthode capable de déceler, par des réactions à la touche, la composition chimique de certains minéraux préalablement polis, et cela sans avoir à prélever une parcelle de l'échantillon.

Nous nous proposons d'appliquer ce procédé à une série de sulfosels dont les propriétés physiques et optiques sont très voisines. Leur détermination microscopique est, de ce fait, délicate, et des confusions restent toujours possibles. En effet, l'étude purement optique va permettre d'établir, pour chaque minéral, un certain nombre de caractères distinctifs, tels que le pouvoir réflecteur, l'isotropie ou l'anisotropie, le pléochroïsme, la couleur et la dureté relatives, rendues apparentes par un relief plus ou moins accentué.

De toutes ces propriétés, une seule peut avoir une valeur quantitative précise, c'est le pouvoir réflecteur; il est un facteur

[1] G. GUTZEIT, M. GYSIN et R. GALOPIN, *Essai de détermination chimique indirecte des minerais en surface polie, par l'application de la méthode « à la touche ».* C. R. Soc. Phys. et Hist. Nat., 50, n° 2, juillet 1933.

de détermination décisif, mais sa mesure exige un appareil spécial dont on ne dispose pas toujours [1].

Les autres caractères sont plutôt qualitatifs, malgré des essais effectués pour leur donner une valeur un peu précise, et dans leur établissement la comparaison joue un rôle important. L'aspect d'un minéral sera toujours un peu dépendant du milieu qui le contient et des autres minéraux qui l'entourent. Enfin les caractères de certains composés sont parfois si proches, qu'une différenciation n'est possible entre eux que s'ils se trouvent ensemble et peuvent être directement comparés. Mais lorsque le minéral douteux est seul parmi d'autres très différents, ou se trouve en petite inclusion, sa détermination reste incertaine; c'est alors que la méthode chimique prend toute sa valeur, spécialement la méthode à la touche, qui a l'avantage d'être rapide et de ne pas altérer l'échantillon.

Les essais ont porté sur une série de sulfosels de nickel, cobalt, fer et cuivre, qui peuvent en bien des cas être facilement confondus à cause de leur dureté, de leur éclat et de leur couleur très semblable. Les uns sont isotropes et les autres anisotropes, ce qui permet de les diviser en deux groupes: c'est pour la différenciation des composés de chaque groupe que la méthode chimique à la touche apporte un résultat définitif.

Les minéraux que nous avons choisis sont les suivants:

A. — *Série isotrope* [2].

La gersdorffite	NiAsS	(CoFeCuPb)
L'ullmannite	NiSbS	(AsCoFe)
La série smaltine-chloanthite	$CoAs_2$ -- $NiAs_2$	(Fe)
La linnéite	$(NiCoFe)_2$	$(NiCoFeCu)S_4$

Ces minéraux ont une dureté de 5-5½, un éclat et une couleur blanche presque identique. La chloanthite est un peu plus claire et blanche, la linnéite légèrement jaunâtre ou rosâtre.

[1] Cellule photo-électrique d'après Orcel, ou photomètre oculaire à fente (selon Schneiderhöhn et Berek).

[2] *Propriétés physiques et formules chimiques* d'après SCHNEIDERHÖHN et RAMDOHR. Lehrbuch d. Erzmikroskopie, t. II.

B. — *Série anisotrope.*

Le mispickel	FeAsS	(Co)
La lollingite	$FeAs_2$	(CoNi)
La série safflorite-rammelsbergite	$CoAs_2$ — $NiAs_2$	(Fe, S, Sb)
La cobaltine	CoAsS(Fe)	

Ces quatre minéraux ont une dureté de 6-7, un éclat et une couleur très semblables. Le mispickel est un peu terne et jaunâtre, alors que la cobaltine apparaît sensiblement plus rosâtre.

Au point de vue chimique, il résulte de l'examen des formules de ces deux séries que certains éléments existent comme constituants principaux, alors que d'autres s'y rencontrent, plus ou moins régulièrement, comme accessoires. Il sera donc nécessaire d'effectuer une série de réactions décelant les constituants principaux et accessoires, les premiers réagissant plus intensément que les seconds. Un minéral pourra être caractérisé aussi bien par la présence de tel corps simple que par l'absence de tel autre.

Nous avons effectué tout un ensemble d'expériences, dont les résultats nous permettent de proposer les réactions suivantes pour la recherche des divers ions:

Procédé d'attaque [1]: Un papier-gélatine (papier photographique débarrassé des sels d'argent) est imbibé du réactif d'attaque (acide ou base), puis essoré entre deux papiers-filtre, et appliqué sur l'échantillon avec une pression de 1 kg. On laisse en contact pendant 3-5 minutes, ce qui permet une faible dissolution de la surface du minéral, tout en évitant la diffusion, par fixation, dans la couche de gélatine. Dès lors, le papier est prêt à être traité par le réactif spécifique de l'ion cherché.

La série qui nous intéresse est réfractaire à l'attaque par la plupart des acides et des bases. L'acide nitrique à 20% (vol.) convient parfaitement au but proposé.

[1] Voir A. Glazunov, Comm. au VIIIe et IXe Congr. Chim. Ind. (1928-1929); *id.* Srojnicky, Obzor (1929), A. Glazunov et J. Krivohlavy, Zeit. f. Phys. Chem. A., 161 (1932); M. Niessner, Archiv. Eisenhuttenkunde, III, 157 (1929) et Mikrochemie, VIII, 1 (1930) et XII, 1 (1932).

Recherche du nickel.

Attaque HNO_3, 20% vol.

a) Réactif: Acide rubéique [1] en solution alcoolique.

Alcalinisation par développement sur l'ammoniac.

La présence du nickel est décelée par une coloration bleu-violet.

N. B. — L'acide rubéique réagit dans ces conditions avec le cuivre (vert foncé) et le cobalt (brun-jaune). La coloration due au cuivre apparaît déjà en milieu faiblement acide, et couvre les autres réactions. En traitant par le cyanure de potassium, on peut déceler le cobalt seul, les autres complexes (Cu et Ni) étant solubles dans ce réactif.

Par conséquent en présence de cuivre, il faudra rechercher le nickel à la diméthylglyoxime.

b) Réactif: Diméthylglyoxime en solution alcoolique.

Alcalinisation par développement sur l'ammoniac.

La présence du nickel est décelée par une coloration rouge.

Recherche du cobalt.

Attaque HNO_3, 20% vol.

a) Réactif: Acide rubéique en solution alcoolique.

Alcalinisation par développement sur l'ammoniac.

En l'absence de cuivre et de nickel, on obtient une coloration brune.

N. B. — En présence de ces ions, on traite par une solution à 2% de KCN, ce qui dissout les complexes du cuivre et du nickel, et laisse apparaître la coloration jaune-brun due au cobalt.

b) Réactif: α-nitroso-β naphtol en solution acétique.

Alcalinisation faible par développement sur l'ammoniac.

Le cobalt donne une coloration rouge vermillon, couvrant celle du nickel, qui est jaune-brun.

[1] Pour les réactions spécifiques, voir les travaux d'ensemble, par exemple: G. Gutzeit, C. R. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève, XLV (1928) et Helv. Chim. Act., XII, 4 et 5 (1929); F. Feigl, Analyse mit Hilfe von Tûpfelreaktionen, Leipzig, A.V.G., 1931; P. Falciola, Industria Chimica, Torino, 1931 et 1932; P. Wenger-G. Gutzeit, Manuel de Chimie analytique qualitative minérale, Genève, 1933.

Recherche du fer.

Attaque HNO_3, 20% vol.

a) Réactif: Ferrocyanure de potassium.
(On peut développer sur l'ammoniac.)

Une coloration bleu de Prusse indique le fer.

b) Réactif: Acide chromotropique.

Une coloration verte indique le fer. Le réactif donne également une coloration rouge-brun avec le titane, et une coloration noire avec l'argent.

Recherche du cuivre.

Attaque HNO_3, 20% vol.

a) Réactif: Acide rubéique.

Neutralisation par développement rapide sur l'ammoniac.

Une coloration vert foncé résistant à l'action de l'acide acétique décèle le cuivre.

Recherche du soufre.

a) Attaque directe par une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine (0,3% Sb).

Neutralisation par développement sur l'ammoniac.

Une coloration orange à jaune (sulfure d'antimoine) décèle le soufre, quand celui-ci existe en grande quantité.

b) Attaque HNO_3, 20% vol.

Neutralisation par développement sur l'ammoniac.
Réactif: Bain dans solution de p-phénylène-diamine (si le minerai ne contient pas de fer, traiter par $FeCl_3$ en solution chlorhydrique).

Une coloration violette indique le soufre.

Recherche de l'antimoine.

Attaque HNO_3, 20% vol.

a) Réactif: Antipyrine-iodure [1].

Une tache orange indique l'antimoine.

b) Alcaliniser *après* l'attaque par développement sur vapeurs d'ammoniac.
Réactif: Hyposulfite en solution aqueuse concentrée.

Une tache jaune orangé indique l'antimoine.

Recherche de l'arsenic.

Attaque HNO_3, 20% vol.
Alcaliniser après l'attaque par développement sur vapeurs d'ammoniac.
Réactif: Traiter au sulfure d'ammonium, laver avec HCl dilué, oxyder par H_2O_2 dilué et déceler l'arséniate par le nitrate d'argent.

Une coloration brun-rouge indique l'arsenic. Cette réaction, par suite de sa complication, ne donne pas des « images » très nettes.

Nos résultats expérimentaux peuvent se résumer dans les tableaux suivants:

Série isotrope.

Minéral	Ni	Co	Fe	Cu	S	Sb	As
Gersdorffite	positif net	faible	positif	négatif	positif	négatif	positif
Ullmannite	positif net	négatif	traces		positif net	positif net	traces
Smaltine-cloanthite	positif net	positif net	traces	—	négatif	—	positif net
Linnéite	positif net	positif net	positif net	positif	positif net		

[1] G. Gutzeit et Weibel, *Sur l'emploi du réactif antipyrine-iodure dans l'analyse à la touche.* C. R. Soc. Phys. et Hist. nat., vol. 50, n° 5 (séance du 15 mars 1934).

Série anisotrope.

Minéral	Ni	Co	Fe	S	As
Mispickel	—	négatif	positif	nég. (HCl) pos. (HNO_3)	positif
Lollingite	négatif traces	négatif	positif net	négatif	positif
Safflorite Rammelsbergite	positif	positif	traces	négatif	positif
Cobaltine [1]	négatif	négatif	négatif	négatif	négatif

L'examen des résultats obtenus permet de fixer les caractéristiques chimiques de chacun des minéraux des deux séries.

Dans la première: la gersdorffite se détermine par les réactions nettes du soufre et de l'arsenic. L'ullmannite par les réactions nettes du soufre et de l'antimoine; de plus, pour ces deux minéraux, le nickel sera toujours nettement positif et le cobalt négatif ou très faible.

Les smaltine-cloanthite seront caractérisées par l'absence de soufre et la présence nette de l'arsenic; ici, le nickel et le cobalt seront nets tous les deux, à moins qu'on ne se trouve en présence d'un terme limite de cette série isomorphe qui, alors ne contient qu'un des deux éléments.

La linnéite se reconnaîtra par la réaction vive du fer et du cuivre; on peut également se baser pour la reconnaître sur la présence nette du soufre avec nickel et cobalt ou sans arsenic et antimoine.

Il n'est pas nécessaire de rechercher tous les composants possibles du minéral pour le déterminer. Il suffit souvent de deux à trois réactions que l'on choisira à son gré ou suivant le résultat déjà obtenu.

Pour la deuxième série: les réactions nettes du fer et du soufre caractériseront le mispickel, alors que la réaction nette du fer, en l'absence du soufre, identifiera la lollingite.

Les safflorite-rammelsbergite se reconnaîtront à la réaction positive de l'arsenic avec celle également positive du nickel

[1] Faute d'attaque, toutes réactions négatives.

et du cobalt ou de l'une d'entre elles. Cependant la réaction de l'arsenic étant parfois difficile à obtenir, une réaction négative du soufre sera une indication décisive.

La cobaltine, d'après sa formule, devrait être déterminée par une réaction nette du soufre avec celle du cobalt; mais les résultats de nos expériences ont été tous négatifs, ce qui exige quelques commentaires.

Les essais d'attaque chimique effectués sur la cobaltine ont montré celle-ci réfractaire à la plupart des réactifs usuels; seuls $K\,MnO_4 + H_2SO_4$ et (selon Murdoch) HNO_3 réussissent à l'altérer. Cependant la cobaltine est parfois insensible à toute attaque. Les résultats toujours négatifs que nous avons obtenus dans nos essais sur ce minéral, démontrent précisément que l'attaque ne s'est pas produite, ce qui rend naturellement inefficace le réactif spécifique employé pour la recherche des divers ions. Cette résistance à l'attaque est une des caractéristiques de la cobaltine et pourra aider à son diagnostic.

Le mispickel, lui aussi, est résistant aux acides et aux bases; nous voyons dans le tableau que, pour la recherche du soufre, le résultat a été positif pour l'attaque par HNO_3 et négatif pour celle par HCl. Cette constatation exige une remarque importante: nous avons dit plus haut, que la différenciation entre certains minéraux pouvait se faire aussi bien par la présence de certains ions (réaction positive) que par l'absence de certains autres (réaction négative). Le cas du mispickel montre qu'on ne peut se baser sur une action négative que si ce même minéral a donné une autre réaction positive, à la suite d'une attaque effectuée de la même façon. Il faut, en effet, pouvoir constater au moins une réaction positive, pour être certain que l'attaque se fait normalement; on emploiera dans la suite le même réactif d'attaque et on pourra alors considérer les réactions négatives comme la preuve de l'absence du ion recherché.

Signalons encore que l'emploi d'un faible courant électrique facilite grandement l'attaque des minéraux résistant à la méthode purement chimique [1].

[1] P. Wenger, G. Gutzeit et Th. Hiller, C. R. Soc. Phys. et Hist. nat., 3 mai 1934.

Au cours de nos expériences nous avons fait certaines observations que nous croyons utiles de citer brièvement.

L'attaque par papier-gélatine imbibé de réactif, n'altère qu'à peine l'échantillon; on peut procéder à plus de dix essais successifs sans que réapparaissent les raies du polissage, comme c'est le cas dès le début de l'attaque chimique par les méthodes ordinairement employées.

Nous remarquons aussi que les premières empreintes sont toujours très nettes et reproduisent toute la surface du minéral; puis, les suivantes deviennent moins prononcées et finalement seuls les bords des grains des inclusions ou des fentes réagissent encore. Il faudra alors repolir un peu, pour obtenir des résultats plus prononcés et cela devient nécessaire avant même que les raies du polissage apparaissent de nouveau. Ceci montre combien la surface du minéral poli est soluble, et parle en faveur de cette pellicule superficielle dont Schneiderhöhn attribue la formation au polissage. Cela montre aussi la sensibilité de la méthode à la touche et le peu de matière qu'elle exige, puisque plusieurs essais n'enlèvent même pas de quoi déceler une altération superficielle sous le microscope. Notons cependant qu'après les premières expériences, il faut augmenter le temps d'attaque et imbiber plus complètement le papier gélatine; mais ceci a l'inconvénient de donner des résultats plus flous; c'est pour cela qu'il est préférable de redonner un nouveau poli.

Une question se pose: l'intensité de la réaction spécifique sur le papier-gélatine est-elle proportionnelle à l'importance qu'occupe le ion cherché dans la formule de constitution du minéral ? Il est certain que les éléments principaux réagissent plus intensément que les éléments accessoires; d'autre part, nous avons remarqué que dans une safflorite renfermant par endroits des inclusions de nickéline, le cobalt donnait une coloration plus intense au voisinage de ces inclusions que dans la zone qui en est dépourvue; la nickéline en se formant s'est emparée du nickel et a ainsi enrichi la safflorite en cobalt, enrichissement nettement marqué par l'empreinte. Cependant il ne faut pas oublier que l'intensité de la coloration spécifique dépend de la quantité de matières dissoutes dans la gélatine, et non pas de celle contenue dans le minéral. Une attaque incomplète ne donnera pas de résultat correspondant à la richesse du ion dans l'échantillon.

Les données acquises par les présentes expériences nous encouragent à continuer et à généraliser nos recherches.