

Aide-memoire pour l'analyse chimique : contenant les caractères des acides et des bases, la marche de l'analyse qualitative, les essais au chalumeau, les analyses des mélanges gazeux, et les principales méthodes de dosage et de séparation à l'usage des élèves des laboratoires de chimie / par Charles Gerhardt.

Contributors

Gerhardt, Ch., 1816-1856.

Publication/Creation

Paris : Masson, 1852 (Paris : Martinet.)

Persistent URL

<https://wellcomecollection.org/works/bykvaspk>

License and attribution

This work has been identified as being free of known restrictions under copyright law, including all related and neighbouring rights and is being made available under the Creative Commons, Public Domain Mark.

You can copy, modify, distribute and perform the work, even for commercial purposes, without asking permission.



Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
<https://wellcomecollection.org>

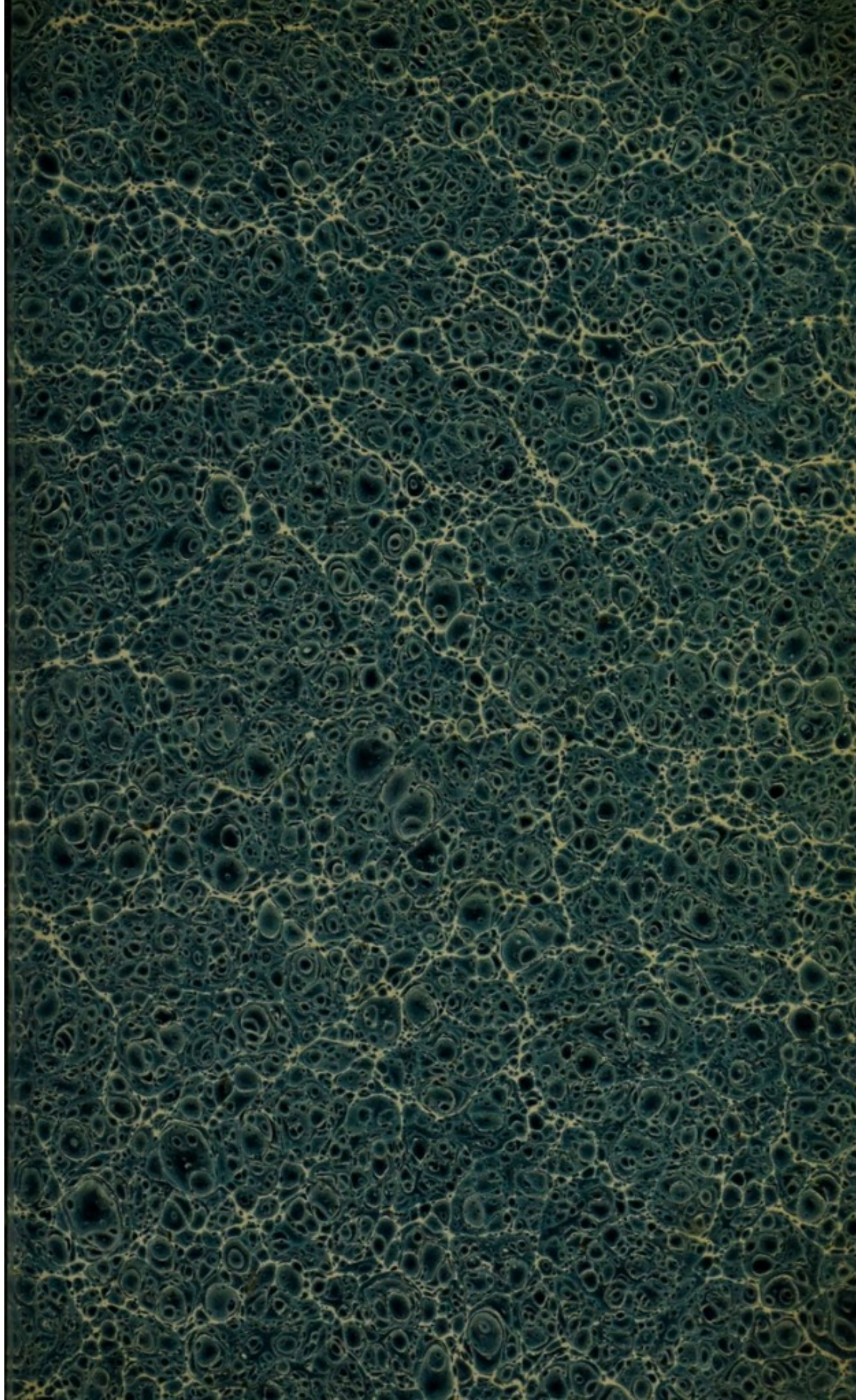
K898

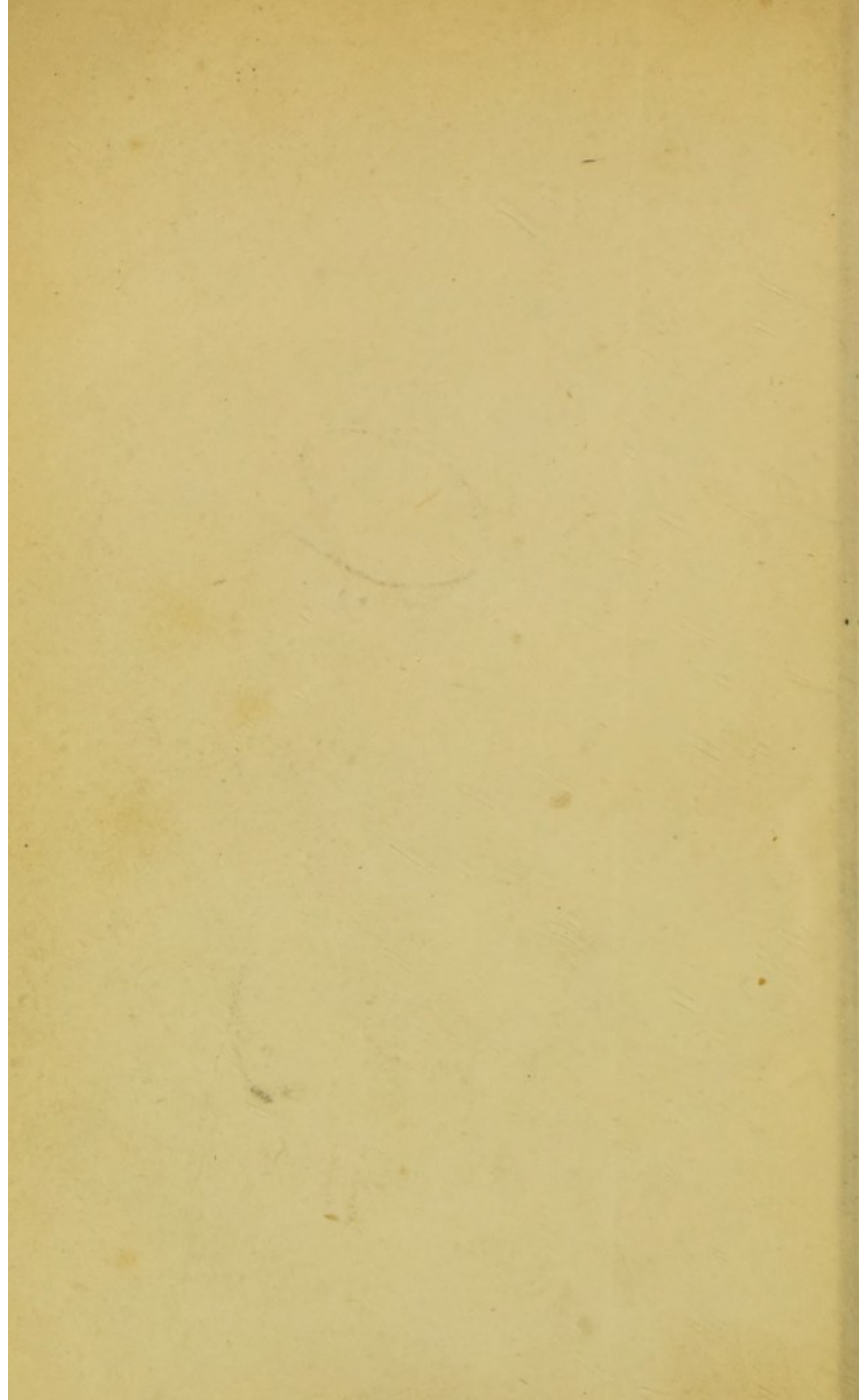
DEBACQ LIBRARY

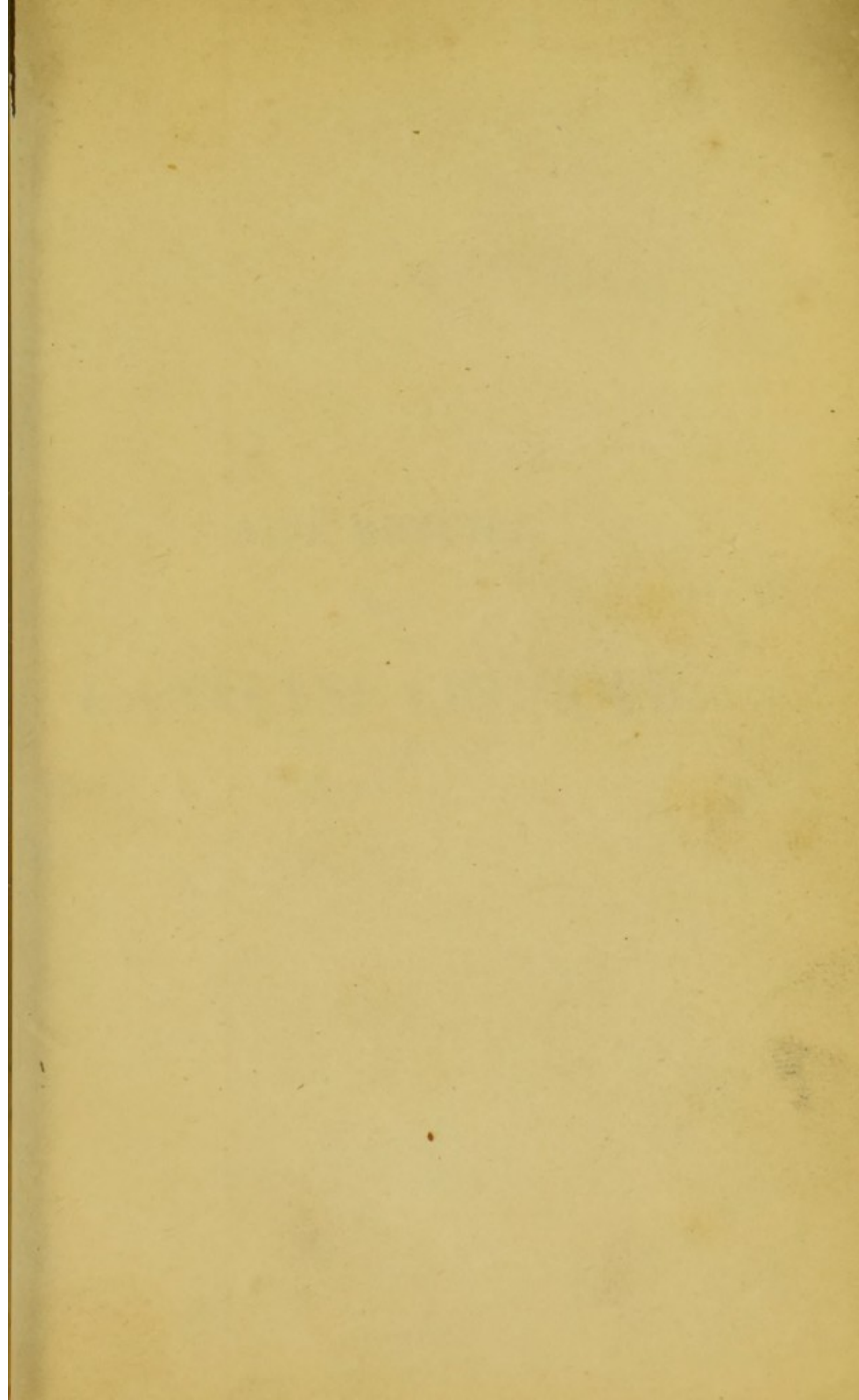
**Med
K898**

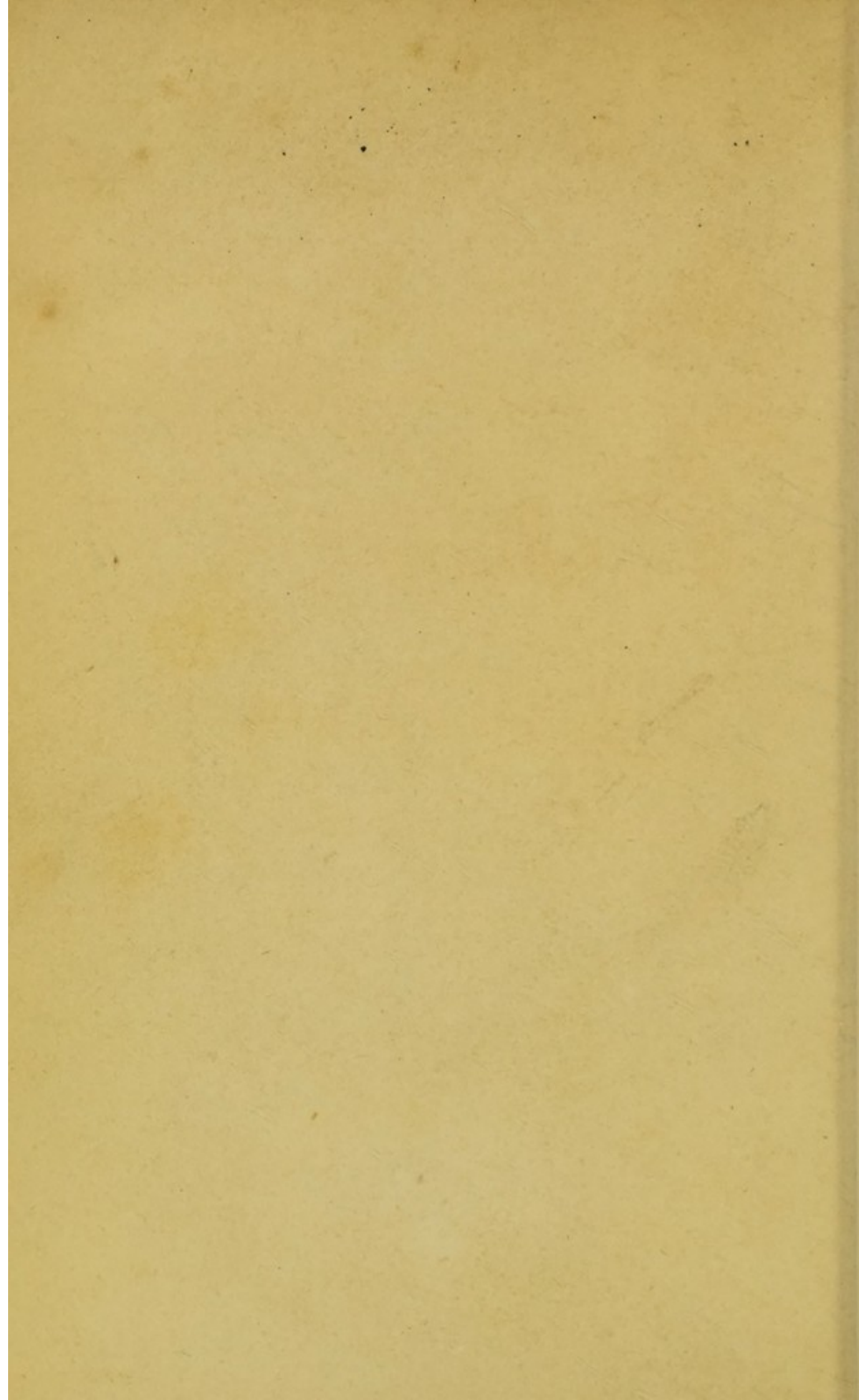


22102015993









AIDE-MÉMOIRE

POUR

L'ANALYSE CHIMIQUE.

M. Guet

ANALYSE CHIMIQUE

ANALYSE CHIMIQUE

AIDE-MÉMOIRE
POUR
L'ANALYSE CHIMIQUE

CONTENANT

LES CARACTÈRES DES ACIDES
ET DES BASES, LA MARCHÉ DE L'ANALYSE QUALITATIVE,
LES ESSAIS AU CHALUMEAU, L'ANALYSE
DES MÉLANGES GAZEUX,
ET LES PRINCIPALES MÉTHODES DE DOSAGE
ET DE SÉPARATION,

A L'USAGE

DES ÉLÈVES DES LABORATOIRES DE CHIMIE,

PAR

M. CHARLES GERHARDT.

PARIS

VICTOR MASSON, LIBRAIRE-ÉDITEUR,
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1852

19132 820

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY	
Coll.	welMOfec
Call	
No.	QD

AVERTISSEMENT.

Ce petit livre ne prétend pas être un traité d'analyse ; il se borne à résumer méthodiquement les faits dont la connaissance est indispensable à quiconque s'occupe d'analyse minérale. Il s'adresse aux commençants, particulièrement aux élèves de mon laboratoire, à qui il doit servir à rappeler les nombreux détails dont se compose cette partie de la chimie.

Il m'a paru inutile de joindre à cette simple énumération de faits, des développements particuliers sur la préparation des réactifs, sur les manipulations, sur les précautions à observer dans les opérations, sur certains tours de main, etc.

Toutes ces choses du métier ne s'apprennent bien qu'au laboratoire, par une longue pratique, et c'est au chimiste qui le dirige, à les enseigner de vive voix et par l'exemple.

J'ai cru aussi devoir faire un choix parmi les corps pour les méthodes d'analyse à donner : on ne trouvera donc, dans ce résumé, que celles qui concernent les corps les plus importants. Une fois familiarisé avec ces

méthodes, l'élève n'a plus qu'à consulter les traités classiques pour exécuter sans peine l'analyse des corps non compris dans le cadre de ses premières études.

Enfin, on comprendra que, dans ce petit livre, tout élémentaire et exempt de spéculations théoriques, j'aie dû conserver la notation généralement suivie pour les formules chimiques, malgré tout ce qu'elle présente d'irrégulier.

C. G.

TABLE DES MATIÈRES.

PREMIÈRE PARTIE.

Réactions.

I. Caractères des genres salins ou des acides.....	4
II. Caractères des espèces, bases ou métaux.....	27

DEUXIÈME PARTIE.

Analyse qualitative.

I. Essais préliminaires au chalumeau.....	77
II. Désagrégation et dissolution des substances.....	82
III. Recherche des bases ou des métaux.....	84
IV. Recherche des acides ou des genres salins.....	104
V. Analyse des mélanges gazeux.....	110

TROISIÈME PARTIE.

Analyse quantitative.

I. Dosage et séparation des acides.....	122
II. Dosage et séparation des bases ou des métaux.....	139
III. Calcul des analyses.....	166

TABLE DES MATIÈRES

1. Description des lieux où les observations ont été faites	1
II. Description des objets observés	15

PREMIÈRE PARTIE

ANALYSE GÉNÉRALE

1. Description des lieux où les observations ont été faites	1
II. Description des objets observés	15

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE GÉNÉRALE

1. Description des lieux où les observations ont été faites	1
II. Description des objets observés	15

AIDE-MÉMOIRE

POUR

L'ANALYSE CHIMIQUE.

PREMIÈRE PARTIE.

RÉACTIONS.

Cette partie est consacrée aux réactions caractéristiques des combinaisons chimiques les plus communes.

I.

Caractères des genres salins ou des acides.

On peut subdiviser les genres salins, ou les acides, en trois groupes :

Premier groupe : Genres salins dont les solutions neutres précipitent par le chlorure de baryum. Il comprend : les *sulfates*, les *phosphates*, les *borates*, les *chromates*, les *arsénites*, les *arséniates*, les *fluorures*, les *carbonates*, les *oxalates* et les *silicates*.

Deuxième groupe : Genres salins dont les solutions ne précipitent pas par le chlorure de baryum, mais qui sont précipitées par le nitrate d'argent. Il comprend : les *sulfures*, les *chlorures*, les *bromures*, les *iodures*, les *cyanures* et les *acétates*.

Troisième groupe : Genres salins dont les solutions ne

précipitent ni par le chlorure de baryum, ni par le nitrate d'argent. Il comprend : les *nitrates* et les *chlorates*.

PREMIER GROUPE.

Genres salins dont les solutions neutres précipitent par le chlorure de baryum.

Sulfates. — L'acide sulfurique (SO^3, HO) est un liquide huileux, incolore, limpide, sans odeur, et plus pesant que l'eau ; il se combine avec l'eau en s'échauffant considérablement ; il charbonne le bois, le papier et beaucoup d'autres matières organiques. L'acide anhydre (SO^3) est une masse fibreuse, cristallisée, qui répand à l'air d'abondantes fumées, en attirant l'humidité.

La plupart des sulfates neutres (SO^3, MO) et des sulfates acides ($2\text{SO}^3, \text{MO}$) sont solubles dans l'eau ; les sous-sulfates ($\text{SO}^3, n\text{MO}$) sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides. Le sulfate calcique est fort peu soluble dans l'eau, le sulfate strontique l'est encore moins, le sulfate barytique est tout à fait insoluble. Le sulfate plombique est également insoluble dans l'eau.

Tous les sulfates sont insolubles dans l'*alcool*.

Les sulfates à base de métal alcalin, terreux, ou de plomb ne se décomposent pas par la *chaleur* ; tous les autres se décomposent en dégageant soit de l'acide sulfurique, soit de l'acide sulfureux et de l'oxygène.

Fortement chauffés dans la flamme intérieure du *chalumeau*, sur du charbon et en présence du carbonate

sodique, les sulfates donnent naissance à du sulfure sodique qui noircit l'argent poli, humecté d'eau, et dégage de l'hydrogène sulfuré par les acides.

Les sulfates se décomposent par la calcination avec du *charbon*, en donnant du sulfure ou de l'acide sulfureux.

Les sulfates insolubles sont décomposés par les *carbonates alcalins*, entièrement par la fusion et en partie par l'ébullition : ils donnent alors du sulfate alcalin soluble.

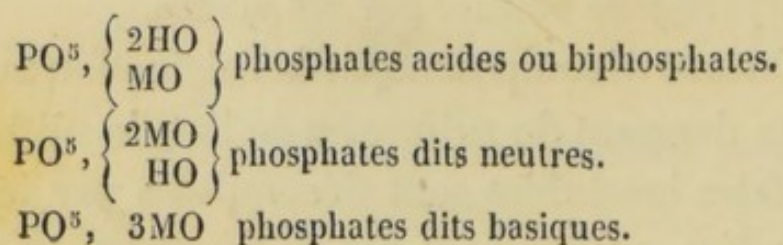
Tous les sulfates solubles donnent par le *chlorure barytique*, ou par un sel barytique soluble quelconque, un précipité blanc de sulfate barytique, insoluble dans l'eau et dans les acides dilués.

L'*acétate plombique* produit, dans la solution des sulfates, un précipité blanc de sulfate plombique, peu soluble dans l'acide nitrique dilué, mais qui se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant en se transformant en chlorure.

Est caractéristique pour les sulfates : la réaction des sels barytiques.

Phosphates. — L'acide phosphorique ordinaire ($\text{PO}^5, 3\text{HO}$) constitue des cristaux incolores et limpides, qui tombent à l'air en déliquescence et se convertissent en une liqueur sirupeuse. Lorsqu'on calcine ces cristaux, ils perdent de l'eau, et se convertissent en acide pyrophosphorique ou métaphosphorique. L'acide phosphorique anhydre (PO^5) forme une poudre blanche, extrêmement avide d'eau.

Les phosphates ordinaires rentrent tous dans une des formules suivantes :



Les phosphates à base de métal alcalin sont seuls solubles dans l'eau ; les solutions des sels neutres ou basiques bleussent le tournesol. Tous les autres phosphates sont peu solubles ou insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides chlorhydrique et nitrique.

La *chaleur* rouge modifie la plupart des phosphates, surtout ceux à base de métal alcalin, en produisant des pyrophosphates ($\text{PO}^5, 2\text{MO}$), des métaphosphates (PO^5, MO) ou d'autres sels différant, par certaines propriétés, des phosphates ordinaires.

Au *chalumeau*, dans la flamme extérieure, les phosphates donnent une coloration vert bleuâtre, lorsqu'on les a humectés d'un peu d'acide sulfurique.

La solution des phosphates à base de métal terreux, dans un acide, précipite le phosphate terreux sans altération par la saturation avec un *alcali*.

Le *chlorure barytique* précipite les phosphates neutres ou basiques en blanc (phosphate barytique), soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le *sulfate magnésique* précipite les phosphates neutres en blanc floconneux (phosphate magnésique) ; s'il est préalablement mêlé avec du chlorure ammonique et de

l'ammoniaque, le précipité est cristallin (phosphate ammoniaco-magnésien); il apparaît surtout par l'agitation du mélange.

Le *nitrate argentique* précipite la solution des sels neutres ou basiques en jaune clair (phosphate argentique, $\text{PO}^5, 3\text{AgO}$), soluble dans les acides. Lorsque les phosphates neutres ou acides ont été calcinés, ils sont transformés en pyrophosphates ou en métaphosphates, et alors leur solution précipite en blanc ($\text{PO}^5, 2\text{AgO}$ ou PO^5, AgO) le nitrate argentique.

L'*acétate plombique* donne, dans les solutions neutres ou alcalines, un précipité blanc de phosphate plombique, peu soluble dans l'acide acétique; ce précipité fond au chalumeau, sur le charbon, dans la flamme intérieure, en donnant une perle qui prend, par le refroidissement, des facettes dodécaèdres.

Si l'on ajoute de l'*acétate potassique*, à une solution légèrement acide d'un phosphate, puis une goutte de *chlorure ferrique*, on obtient, surtout à chaud, un précipité blanc jaunâtre de phosphate ferrique.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution de *molybdate ammonique* à la solution chlorhydrique ou nitrique d'un phosphate, et qu'on fait bouillir le mélange, il se produit aussitôt une coloration d'un jaune vif, tirant un peu sur le vert, ainsi qu'un précipité jaune, pour peu que les liqueurs soient concentrées; la coloration jaune disparaît en partie par le refroidissement.

Sont caractéristiques pour les phosphates : les réac-

tions du nitrate argentique, du sulfate magnésique additionné de chlorure ammonique et d'ammoniaque, et surtout du molybdate ammonique.

Borates. — L'acide borique cristallisé ($\text{BO}^3, 3\text{HO}$) constitue des paillettes brillantes, incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool, rougissant le tournesol et brunissant le curcuma. Lorsqu'on évapore une solution aqueuse d'acide borique, il se volatilise beaucoup d'acide avec les vapeurs; la déperdition est encore plus grande avec une solution d'acide borique dans l'alcool. L'acide anhydre (BO^3) forme une masse vitreuse incolore.

Les borates à base de métal alcalin sont les seuls qui se dissolvent aisément dans l'eau. Ces solutions ont une réaction alcaline. Le borax du commerce est un biborate sodique ($2\text{BO}^3, \text{NaO}$).

La *chaleur* rouge ne décompose pas les borates. Les borates alcalins, fondus avec des oxydes métalliques, en dissolvent beaucoup, en donnant des verres souvent colorés. (Voy. DEUXIÈME PARTIE, *Essais préliminaires au chalumeau*, 6°.)

L'*acide sulfurique*, ajouté à chaud à la solution très concentrée d'un borate, donne, par le refroidissement de la dissolution, des paillettes brillantes d'acide borique.

L'*alcool*, versé sur l'acide borique libre ou sur un borate mêlé d'acide sulfurique concentré, brûle, quand on l'allume, avec une flamme verte, surtout quand on remue le mélange et qu'il a été chauffé.

Le *chlorure barytique* donne, dans une solution de borax, quand elle n'est pas trop étendue, un précipité blanc de borate barytique, soluble dans les acides, dans un excès de chlorure barytique, dans le chlorure ammonique, et même dans beaucoup d'eau.

Le *nitrate argentique* donne, dans une solution concentrée de borax, un précipité blanc de borate d'argent, soluble dans l'acide nitrique, dans l'ammoniaque, et même dans beaucoup d'eau; dans les solutions fort diluées, il produit un précipité brun d'oxyde d'argent.

Est caractéristique pour les borates : la coloration verte qu'ils communiquent à la flamme de l'alcool, après que l'acide borique en a été isolé par l'acide sulfurique.

Chromates. — L'acide chromique s'obtient à l'état anhydre (CrO_3) en belles aiguilles rouges, fort déliquescentes, et se dissolvant dans l'eau avec une couleur rouge brun.

Les chromates sont tous colorés en jaune (sels neutres, CrO_3, MO) ou en rouge (sels acides, bichromates, $2\text{CrO}_3, \text{MO}$); ceux à base de métal alcalin sont solubles dans l'eau et indécomposables par la *chaleur* rouge; les autres chromates sont insolubles dans l'eau, et se décomposent le plus souvent au rouge.

Au *chalumeau*, dans la flamme intérieure, avec le borax ou le sel de phosphore, les chromates donnent des perles vertes.

Fondus avec du *carbonate sodique* et du *salpêtre*, tous les chromates insolubles deviennent solubles dans l'eau.

Les *acides* font passer au rouge la solution des chromates jaunes en les transformant en bichromates.

Le *sulfure hydrique* décompose la solution acide des chromates en donnant un dépôt de soufre, et un sel chromique vert qui reste en dissolution ; si la solution ne renferme pas d'acide libre, le précipité est gris verdâtre et renferme de l'oxyde chromique.

L'*acide chlorhydrique mêlé d'alcool*, l'*acide sulfureux*, l'*acide tartrique*, etc., réduisent aussi les chromates, surtout à chaud, et les convertissent en sels chromiques verts.

Le *chlorure barytique* précipite les chromates en blanc jaunâtre (chromate barytique), soluble dans les acides.

Le *nitrate argentique* y produit un précipité pourpre foncé de chromate argentique, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

L'*acétate plombique* donne un précipité jaune de chromate plombique, soluble dans la potasse, peu soluble dans l'acide nitrique dilué.

Le *nitrate mercurieux* donne un précipité rouge brique de chromate mercurieux qui donne, par une calcination, un résidu d'oxyde chromique vert.

Sont caractéristiques pour les chromates : leur coloration, leur facile réduction à l'état de sels chromiques, et leur manière de se comporter au chalumeau.

Arsénites (1). — L'acide arsénieux qu'on sépare des arsénites est anhydre (As O_3), et se présente sous la

(1) Voyez plus bas, au deuxième groupe des métaux, *Arsenic*.

forme d'une masse tantôt transparente et vitreuse, tantôt blanche et opaque comme la porcelaine. Il est volatil sans décomposition ; il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique et dans la potasse. Il s'obtient sous forme d'octaèdres réguliers par le refroidissement d'une solution dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Les arsénites à base de métal alcalin sont seuls solubles dans l'eau ; les autres se dissolvent dans l'acide chlorhydrique.

La *chaleur* rouge décompose tous les arsénites en arséniates et en arsenic métallique.

Lorsqu'on traite l'acide arsénieux ou un arsénite au *chalumeau*, dans la flamme intérieure et sur le charbon, surtout après l'addition d'un peu de carbonate sodique, il se développe une odeur d'ail très prononcée.

Mêlés à l'état sec avec du charbon et un peu de carbonate sodique, et chauffés dans un petit tube fermé par un bout, les arsénites donnent un sublimé d'arsenic métallique.

Le *sulfure hydrique* ne précipite presque pas les arsénites neutres, mais par l'addition d'un acide, il se forme un précipité jaune de sulfure arsénieux (AsS_3), fort soluble dans la potasse caustique ou carbonatée, dans l'ammoniaque caustique ou carbonatée, et dans les sulfures alcalins, mais insoluble dans l'acide chlorhydrique même bouillant.

Le *nitrate argentique* donne dans les arsénites neutres, un précipité jaune d'arsénite argentique ; si la solution

est acide, il faut précipiter par du nitrate d'argent ammoniacal.

Le *sulfate cuivrique* (ou le sulfate cuivrique ammoniacal, dans les solutions acides) donne un précipité vert jaunâtre d'arsénite cuivrique.

Les arsénites passent aisément à l'état d'arséniates : quand on verse de la potasse dans un arsénite alcalin, et ensuite, peu à peu, une solution de sulfate cuivrique, il se précipite, par l'ébullition, de l'oxyde cuivreux rouge.

Une lame de *zinc* réduit à l'état métallique la solution de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique.

Sont caractéristiques pour les arsénites : la réaction au chalumeau, celles du sulfure hydrique, du nitrate argentique et du sulfate cuivrique.

Arséniates (1). — L'acide arsénique ($\text{AsO}_5, 3\text{HO}$) est une masse incolore et déliquescente, qu'une température élevée décompose en oxygène et en acide arsénieux.

Il n'y a de soluble que les arséniates à base de métal alcalin. On rend solubles les arséniates qui ne se dissolvent pas dans l'eau, en les faisant fondre avec du carbonate sodique.

Les arséniates cristallisés sont isomorphes avec les phosphates correspondants.

La plupart des arséniates neutres résistent à la *cha-*

(1) Voy. plus bas, au deuxième groupe des métaux, *Arsenic*.

leur, sans se décomposer, mais les sels acides dégagent alors de l'acide arsénieux et de l'oxygène.

Les arséniates se comportent comme les arsénites, au chalumeau et avec le charbon.

Le *sulfure hydrique* ne précipite les arséniates que dans une liqueur acide à l'état jaune (sulfure arsénique, AsS_5), soluble dans les sulfures alcalins ; lorsque la liqueur est étendue, le précipité ne se forme qu'à la longue ; la chaleur en favorise la formation. Il se dissout aisément dans les alcalis caustiques ou carbonatés, mais l'acide chlorhydrique ne le dissout pas.

Le *nitrate d'argent*, ou le nitrate d'argent ammoniacal, donne un précipité rouge brun d'arséniate argentique ($\text{AsO}_5, 3\text{AgO}$), soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

Le *sulfure ammonique* produit, dans la solution des arséniates neutres ou alcalins, du sulfure arsénique qui reste en dissolution dans le sulfure ammonique ; l'addition d'un acide minéral en précipite le sulfure arsénique.

Le *sulfate cuivrique* (ou cuivrique ammoniacal) donne un précipité bleu verdâtre d'arséniate cuivrique.

Une lame de *zinc* réduit à l'état métallique la solution de l'acide arsénique dans l'acide chlorhydrique.

Sont caractéristiques pour les arséniates : la réaction au chalumeau, celles du sulfure hydrique, du nitrate argentique et du sulfate cuivrique.

Fluorures. — L'acide fluorhydrique (HF) est un

liquide incolore, volatil, répandant à l'air des fumées acides. Il se mêle à l'eau en toutes proportions. Il est remarquable par la propriété qu'il possède de dissoudre la silice, et d'attaquer tous les silicates, insolubles dans l'acide chlorhydrique, tels que le verre et la porcelaine.

Les fluorures alcalins sont solubles dans l'eau ; les fluorures terreux y sont insolubles ou très peu solubles ; les fluorures aluminique , mercurique , ferreux , y sont très solubles ; les fluorures zincique , plombique , cuivrique , y sont insolubles. Beaucoup de fluorures insolubles se dissolvent dans l'acide fluorhydrique.

La plupart des fluorures résistent à l'action de la *chaleur* rouge.

Le *chlorure calcique* produit dans la solution des fluorures neutres un précipité gélatineux et transparent de fluorure calcique, insoluble à froid dans les acides chlorhydrique et nitrique, ainsi que dans les liqueurs alcalines.

Lorsqu'on chauffe , dans un creuset de platine , un fluorure réduit en poudre avec de l'*acide sulfurique concentré*, il dégage des vapeurs d'acide fluorhydrique qui dépolissent le verre.

Mêlés avec du *sable siliceux* et chauffés avec l'acide sulfurique concentré , les fluorures dégagent du gaz fluosilicique ($\text{HF}, 2\text{SiF}$) qui fume à l'air, et se dissout dans l'eau en déposant de la silice gélatineuse.

Est caractéristique pour les fluorures : le dégagement, par l'acide sulfurique, du gaz fluorhydrique qui attaque le verre.

Carbonates. — Dans les circonstances ordinaires, l'acide carbonique est anhydre (CO^2) et se présente sous la forme d'un gaz incolore, plus pesant que l'air, éteignant les corps en combustion, et troublant l'eau de chaux. L'eau, à la température ordinaire, dissout un volume de gaz acide carbonique égal au sien ; la solution a une saveur aigrelette et piquante, et abandonne tout son acide carbonique quand on la chauffe.

Il existe des carbonates neutres (CO^2, MO), des bicarbonates ($2\text{CO}^2, \text{MO}$), des sesquicarbonates ($3\text{CO}^2, 2\text{MO}$) et des sous-carbonates ($\text{CO}^2, n\text{MO}$).

Les carbonates neutres à base de métal alcalin sont seuls solubles dans l'eau ; les carbonates acides à base de calcium, baryum, strontium, magnésium, fer et manganèse sont aussi solubles dans l'eau, mais la solution se décompose par l'ébullition, en déposant du sel neutre.

La *chaleur* décompose tous les carbonates, à part ceux à base de potassium, sodium, ammonium, baryum et strontium.

Les *acides* minéraux décomposent tous les carbonates avec effervescence ; le gaz dégagé est incolore, sans odeur, et trouble l'eau de chaux (employée en excès).

Les *chlorures calcique* et *barytique* précipitent immédiatement en blanc les carbonates alcalins neutres ; les bicarbonates n'en sont précipités qu'à l'ébullition.

Sont caractéristiques pour les carbonates : l'effervescence produite par les acides, et la réaction, avec l'eau de chaux, du gaz dégagé.

Oxalates. — L'acide oxalique cristallisé (C^2O^3 , $HO + aq.$) constitue des prismes à base rhombe, incolores, fort solubles dans l'eau et l'alcool, fort acides. Chauffé brusquement à l'air libre, il se volatilise en partie, en répandant des vapeurs qui excitent la toux, tandis qu'une autre partie se décompose.

On connaît des oxalates neutres (C^2O^3, MO), des bioxalates ($2C^2O^3, MO$), des quadroxalates ($4C^2O^3, MO$) et des sous-oxalates (C^2O^3, nMO).

Les oxalates à base de métal alcalin et quelques autres sont solubles dans l'eau.

Tous les oxalates se décomposent par la *chaleur* en donnant du carbonate, sans charbon.

L'*acide sulfurique* concentré, chauffé avec un oxalate sec, dégage des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique (absorbable par la potasse).

Tous les sels *calciques*, même la solution de gypse, précipitent les oxalates neutres ou additionnés d'ammoniaque en blanc (oxalate calcique), soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique, insoluble dans les acides oxalique et acétique.

Le *chlorure barytique* donne un précipité blanc d'oxalate barytique, soluble dans les acides.

Le *nitrate argentique* produit un précipité blanc d'oxalate argentique, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque.

Sont caractéristiques pour les oxalates : les réactions des sels calciques et de l'acide sulfurique.

Silicates. — L'acide silicique ou silice (SiO_xHO), précipité de ses solutions, se présente à l'état d'une masse gélatineuse, soluble dans les acides et dans les alcalis. La calcination le transforme en silice anhydre (SiO), qui se présente sous la forme d'un sable blanc, non cristallin, insoluble dans les acides (à l'exception de l'acide fluorhydrique), soluble dans les alcalis caustiques et carbonatés, par l'ébullition et surtout par la fusion.

Au *chaleur*, avec le sel de phosphore, cette silice donne une perle incolore, dans laquelle la silice nage sous la forme d'une masse opaque, qu'on voit surtout quand la perle est encore rouge ; avec le carbonate sodique, on obtient une perle incolore, en même temps qu'un dégagement d'acide carbonique.

Les silicates alcalins à excès de base sont seuls solubles dans l'eau. Les autres silicates sont insolubles ; quelques uns se dissolvent dans l'acide chlorhydrique. Tous les silicates deviennent solubles quand on les fait fondre avec un excès de carbonate alcalin.

Parmi les silicates naturels qui se décomposent par l'acide chlorhydrique, en mettant en liberté de la silice gélatineuse, on remarque particulièrement ceux qui renferment, comme les *zéolithes*, de l'eau en combinaison chimique. A cette catégorie appartiennent : la natrolithe, l'apophyllite, la scolézite, la mésolithe, l'analcime, la leucite, la laumonite, la brewstérite, la chabasite, la gadolinite, le diopase, l'écume de mer, etc. — Ne sont pas décomposés par l'acide chlorhydrique : les feldspaths, l'oligoclase, le labrador, l'olivine, les mi-

cas, les pyroxènes, les amphiboles, le talc, la chlorite, l'émeraude, l'épidot, les grenats, les serpentines, la pierre ponce, l'obsidienne, etc.

Tous les silicates sont indécomposables par la *chaleur* rouge.

Les solutions concentrées des silicates alcalins précipitent, par les *acides*, de la silice à l'état gélatineux ; si les solutions sont étendues, la silice reste en dissolution, mais si l'on évapore à siccité, et qu'on reprenne par l'eau, la silice reste à l'état de sable blanc.

Sont caractéristiques pour les silicates : l'insolubilité de la silice dans tous les acides (à l'exception de l'acide fluorhydrique), et la manière dont elle se comporte au chalumeau.

DEUXIÈME GROUPE.

Genres salins dont les solutions ne précipitent pas par le chlorure de baryum, mais qui sont précipitées par le nitrate d'argent.

Sulfures. — L'acide sulfhydrique (HS) est un gaz incolore, d'une odeur d'œufs pourris, soluble dans l'eau ; il est inflammable, et brûle avec une flamme bleue, en répandant l'odeur du soufre en combustion (acide sulfureux).

Les sulfures alcalins et les sulfures terreux (quatrième et cinquième groupes de métaux) sont solubles dans l'eau, et ont une réaction alcaline. Les autres sulfures sont insolubles dans l'eau ; ceux des métaux du troisième groupe se dissolvent dans l'acide chlorhydrique,

les uns dans l'acide déjà étendu, les autres (ceux de nickel et de cobalt) seulement dans l'acide concentré et bouillant. Les sulfures des premier et deuxième groupes se dissolvent soit dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, soit dans l'acide nitrique, soit dans l'eau régale. Les sulfures de mercure ne se dissolvent que dans ce dernier agent.

La plupart des sulfures résistent à l'action d'une forte *chaleur*, hors du contact de l'air; il en est cependant, notamment les polysulfures, qui dégagent alors du soufre. Par le grillage à l'air, ils donnent tantôt du gaz sulfureux, tantôt du sulfate. Le sulfure mercurique est volatil sans décomposition.

Au *chalumeau*, à la flamme extérieure, beaucoup de sulfures brûlent avec une flamme bleue, en dégageant du gaz sulfureux.

La solution aqueuse des sulfures précipite en noir le *nitrate argentique* et l'*acétate plombique*.

Les sulfures alcalins et terreux, ainsi que ceux à base de fer, de manganèse et de zinc, sont décomposés par les *acides* minéraux étendus, avec dégagement de sulfure d'hydrogène, reconnaissable à son odeur, et à son action sur une bande de papier humectée d'*acétate de plomb*, qu'il noircit à l'instant même. (Lorsque les combinaisons appartiennent à un degré supérieur de sulfuration, les acides produisent en même temps un trouble laiteux ou un dépôt blanc de soufre.)

Les autres sulfures se dissolvent dans l'*acide nitrique* bouillant, dans l'*eau régale*, ou dans l'*acide chlorhydri-*

que additionné de chlorate potassique, avec formation d'acide sulfurique, et quelquefois avec dépôt de soufre.

Fondus avec du *carbonate sodique*, les sulfures insolubles donnent une masse qui, humectée d'eau et placée sur une pièce d'argent, y produit une tache noire ; les sulfures solubles donnent cette réaction sans qu'on ait besoin de les chauffer avec le carbonate sodique.

Sont caractéristiques pour les sulfures : l'odeur de l'hydrogène sulfuré qu'on en dégage par les acides, leurs réactions avec les sels de plomb ou d'argent, ainsi qu'au chalumeau.

Chlorures. — L'acide chlorhydrique (HCl) est un gaz incolore, fort acide, et répandant à l'air d'abondantes fumées suffocantes. Il est excessivement soluble dans l'eau. Les chlorures neutres sont, en général, solubles dans l'eau, à l'exception des chlorures argentique, mercurieux et plombique ; les sous-chlorures sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides.

La *chaleur* volatilise beaucoup de chlorures (de mercure, d'antimoine, de zinc, d'arsenic, d'étain) ; d'autres se décomposent au rouge.

Le *nitrate argentique* précipite la solution des chlorures en blanc caillebotté (chlorure argentique), insoluble dans l'acide nitrique, fort soluble dans l'ammoniaque ; le précipité noircit à la lumière, fond à une très forte chaleur, et se prend par le refroidissement en une masse cornée.

Chauffés avec du *suroxyde manganique* et de l'*acide*

sulfurique, la plupart des chlorures dégagent du chlore gazeux, reconnaissable à l'odeur, à la couleur, et à l'action blanchissante qu'il exerce sur les matières colorantes végétales.

L'*acétate plombique* produit, dans la solution des chlorures, un précipité blanc et cristallin de chlorure plombique, soluble dans l'eau bouillante.

Le *nitrate mercureux* donne un précipité blanc de chlorure mercureux.

Est caractéristique pour les chlorures : la réaction des sels d'argent.

Bromures. — L'acide bromhydrique (HBr) est un gaz qui présente des caractères semblables à ceux de l'acide chlorhydrique.

Les bromures présentent la plus grande analogie avec les chlorures, sous le rapport de la solubilité, et de la manière dont ils se comportent avec la chaleur.

Le *nitrate d'argent* donne, dans la solution des bromures, un précipité jaunâtre de bromure argentique, insoluble dans l'acide nitrique, et peu soluble dans l'ammoniaque ; le précipité se colore en violet à la lumière.

Le *chlore* décompose les bromures ; quand on ajoute de l'eau chlorée à un bromure, le liquide se colore en jaune rougeâtre, par du brome mis en liberté, dont on peut s'emparer en agitant le liquide avec de l'éther.

L'*acide nitrique* décompose les bromures (à l'exception de ceux de mercure et d'argent) en isolant du

brome, qui colore le liquide, en jaune rougeâtre. Le brome mis en liberté colore en jaune l'empois d'amidon.

Chauffés avec de l'*acide sulfurique* et du *suroxyde manganique*, les bromures dégagent du brome en vapeurs jaune rougeâtre.

Sont caractéristiques pour les bromures : les réactions de l'acide chlorhydrique, du chlore et de l'acide nitrique.

Iodures. — L'acide iodhydrique est un gaz semblable aux acides chlorhydrique et bromhydrique. Sa solution aqueuse est incolore ; mais elle brunit rapidement à l'air en mettant de l'iode en liberté qui se dissout dans l'acide iodhydrique.

Les iodures métalliques présentent beaucoup de rapports avec les chlorures et les bromures ; cependant il existe un plus grand nombre d'iodures insolubles dans l'eau (notamment les iodures cuivreux, mercurique, mercurieux, argentique, plombique). Ils sont sans odeur et souvent d'une belle coloration.

La *chaleur* volatilise plusieurs iodures.

Le *nitrate argentique* donne dans la solution des iodures un précipité jaune clair d'iodure argentique, insoluble dans l'acide nitrique étendu, et presque insoluble dans l'ammoniaque.

Le *chlorure mercurique* précipite en jaune (iodure mercurique), et le précipité se transforme en peu d'instants en une poudre cristalline d'un beau rouge, soluble dans un excès d'iodure alcalin, dans un excès de

chlorure mercurique, et dans l'acide chlorhydrique.

Le *nitrate mercureux* donne un précipité jaune verdâtre d'iodure mercureux.

Un mélange de *sulfate cuivrique* et de *sulfate ferreux* précipite de l'iodure cuivreux d'un blanc sale, tandis que le liquide se colore en brun par de l'iode mis en liberté.

L'*eau chlorée* colore en jaune la solution des iodures, en mettant de l'iode en liberté, et le liquide bleuit alors par l'*empois d'amidon*.

Chauffés avec l'*acide nitrique*, les iodures secs dégagent des vapeurs rutilantes et des vapeurs violettes d'iode. Si l'on ajoute l'acide nitrique à la solution d'un iodure, l'iode devient libre et colore en bleu l'*empois d'amidon*.

Chauffés avec un mélange d'*acide sulfurique* et de *suroxyde manganique*, les iodures dégagent des vapeurs violettes d'iode.

Une solution de *nitrate* ou de *chlorure palladeux* produit, dans la solution des iodures, un précipité noir d'iodure palladeux.

Sont caractéristiques pour les iodures: les réactions de l'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique avec l'*empois d'amidon*, et des sels palladeux.

Cyanures.—L'acide cyanhydrique (HC^2N ou HCy) forme un liquide très volatil et incolore, dont la vapeur est combustible et brûle avec une flamme bleuâtre. Il possède une odeur qui rappelle celle des amandes

amères, et constitue un poison extrêmement violent. Il se décompose promptement à l'état de pureté en déposant une matière brune. L'acide étendu d'eau ou d'alcool est plus stable.

Les cyanures alcalins et terreux sont solubles dans l'eau; ils ne se décomposent pas par la *chaleur* hors du contact de l'air. Les autres cyanures sont insolubles dans l'eau, et se décomposent par la chaleur en donnant du métal ou du carbure.

Si l'on fait fondre l'*oxyde* de *plomb*, de *cuivre*, d'*antimoine*, d'*étain*, etc., avec un cyanure alcalin, ces oxydes se réduisent à l'état métallique.

Avec les *acides minéraux*, notamment avec l'acide sulfurique, la plupart des cyanures dégagent de l'acide cyanhydrique, reconnaissable à l'odeur d'amandes amères.

Beaucoup de cyanures métalliques sont difficilement décomposés par les *acides minéraux*, les acides chlorhydrique et sulfhydrique exceptés; ils se dissolvent par contre dans les cyanures alcalins.

Le *nitrate argentique* donne dans la solution des cyanures un précipité blanc de cyanure argentique, soluble dans le cyanure potassique, peu soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique, se décomposant par la chaleur rouge en gaz cyanogène (brûlant avec une flamme pourpre) et en argent métallique.

Lorsqu'on mélange un cyanure alcalin avec du *sulfate ferroso-ferrique*, puis de l'acide chlorhydrique, la liqueur est colorée en bleu par du bleu de Prusse. Pour recon-

naître par cette réaction l'acide cyanhydrique libre, il faut préalablement ajouter de la potasse à la liqueur.

Les réactions précédentes ne sont pas applicables au *cyanure mercurique*. Pour obtenir avec ce sel les réactions des cyanures, il faut d'abord en séparer le mercure. La réaction précédente du bleu de Prusse se produit si l'on ajoute au cyanure mercurique de l'acide chlorhydrique et du fer métallique qui précipite le mercure; on y verse ensuite de la potasse, puis de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on ajoute un excès de potasse à une solution d'acide cyanhydrique, puis de l'oxyde mercurique en poudre fine, celui-ci se dissout aussi aisément que dans l'acide cyanhydrique libre.

Les *cyanures doubles* ne donnent pas non plus toutes les réactions des cyanures simples; toutefois ils dégagent de l'acide cyanhydrique quand on les distille avec l'acide sulfurique.

Le *ferrocyanure potassique* précipite les sels ferriques en bleu foncé, les sels cuivriques en marron, les sels ferreux en blanc, bleuissant à l'air. Il n'est pas précipité par le sulfure ammonique.

Sont caractéristiques pour les cyanures : le dégagement de l'acide cyanhydrique par les acides minéraux et la formation du bleu de Prusse.

Acétates. — L'acide acétique ($C^4H^3O^3, HO$) se présente sous la forme de cristaux incolores, feuilletés et transparents, qui fondent à 17 degrés en un liquide in-

colore, très acide et d'une forte odeur piquante. La chaleur le volatilise entièrement sans le décomposer; sa vapeur est combustible et brûle avec une flamme bleue. Il se mêle en toutes proportions avec l'eau et l'alcool.

La plupart des acétates sont solubles dans l'eau et l'alcool, la plupart sont même fort solubles dans l'eau.

La *chaleur* rouge les décompose en donnant, entre autres produits, de l'acide acétique et de l'acétone, et en laissant du métal, de l'oxyde, ou du carbonate mélangé de charbon.

Chauffés avec de l'*acide sulfurique* dilué, les acétates dégagent de l'acide acétique, reconnaissable à son odeur piquante; chauffés avec de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool, ils dégagent de l'éther acétique reconnaissable à son odeur agréable.

Chauffés avec de l'*acide arsénieux* et un alcali caustique fixe en poudre bien desséchée, les acétates dégagent de l'alcarsine, remarquable par son odeur repoussante.

Le *chlorure ferrique*, mélangé avec un acétate neutre, prend une teinte rouge foncé; l'acide acétique libre ne donne pas cette réaction.

Le *nitrate argentique* donne, dans les acétates neutres, un précipité blanc cristallin d'acétate argentique, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante.

Le *nitrate mercurieux* donne, dans l'acide acétique et dans les acétates neutres, un précipité blanc cristallin d'acétate mercurieux, que l'eau bouillante décompose en partie en séparant du mercure métallique.

Quand on distille un acétate avec de l'acide sulfu-

rique étendu, et qu'on met la liqueur distillée en digestion avec un excès d'*oxyde de plomb*, on obtient une solution de sous-acétate à réaction alcaline.

Sont caractéristiques pour les acétates : l'odeur et la volatilité de l'acide acétique qu'on en expulse par l'acide sulfurique, les réactions du chlorure ferrique et de l'acide arsénieux.

TROISIÈME GROUPE.

Genres salins dont les solutions ne précipitent ni par le chlorure de baryum ni par le nitrate d'argent.

Nitrates.—L'acide nitrique (NO^5, HO) est un liquide incolore, fumant à l'air, coloré en rouge ou en jaune lorsqu'il contient de l'acide nitreux ; il détruit promptement les matières organiques, et colore beaucoup d'entre elles en jaune foncé. L'acide nitrique anhydre (NO^5) se présente sous la forme de cristaux assez altérables, bouillant à 45 degrés.

Les nitrates neutres (NO^5, MO) sont tous solubles dans l'eau ; quelques sous-nitrates ($\text{NO}^5, n\text{MO}$) y sont insolubles, mais se dissolvent dans les acides.

La *chaleur* rouge les décompose tous avec dégagement d'oxygène et de vapeurs rutilantes.

Quand on projette un nitrate sur des *charbons ardents*, ou qu'on introduit un morceau de papier ou toute autre substance organique dans un nitrate maintenu en fusion, il s'effectue une vive déflagration.

Quand on verse de l'*acide sulfurique concentré* dans

la solution d'un nitrate, et qu'on jette dans le mélange refroidi un cristal de *sulfate ferreux*, on le voit s'entourer d'une auréole brune ou noire.

Si l'on ajoute une goutte d'une *solution d'indigo* à la solution d'un nitrate, de manière à la colorer en bleu, puis quelques gouttes d'acide sulfurique, elle se décolore par l'ébullition, l'indigo s'oxydant aux dépens de l'acide nitrique mis en liberté.

Quand on mélange un nitrate avec de la *limaille de cuivre*, et qu'on y verse de l'acide sulfurique concentré, il se développe, quand on chauffe, des vapeurs rutilantes.

Sont caractéristiques pour les nitrates : la déflagration sur les charbons rouges et la réaction du sulfate ferreux.

Chlorates. — L'acide chlorique à l'état très concentré se présente sous la forme d'un liquide jaune, huileux, ayant une odeur semblable à celle de l'acide nitrique. Il rougit le tournesol, mais la couleur blanchit bientôt. Il est fort soluble dans l'eau.

Les chlorates neutres (ClO^5, MO) sont solubles dans l'eau ; quelques sous-chlorates y sont insolubles, mais solubles dans les acides dilués.

La *chaleur* décompose tous les chlorates, même au-dessous du rouge, en donnant de l'oxygène et du chlorure qu'on reconnaît par les sels d'argent.

Sur les *charbons incandescents*, les chlorates se comportent comme les nitrates, il est même des chlorates

qui détonent violemment par le choc en présence des corps combustibles.

L'*acide sulfurique concentré* colore les chlorures en jaune, et en dégage déjà à froid des vapeurs jaunes d'acide hypochlorique.

Chauffés avec l'*acide chlorhydrique*, les chlorates dégagent un gaz jaune, composé d'un mélange de chlore et d'acide hypochlorique.

Avec une *solution d'indigo*, les chlorates se comportent comme les nitrates.

Sont caractéristiques pour les chlorates : la déflagration sur les charbons rouges, le dégagement du gaz hypochlorique par l'acide sulfurique et la formation des chlorures par la calcination.

II.

Caractères des espèces, bases ou métaux.

On peut subdiviser les bases ou les métaux en cinq groupes :

Premier groupe : Métaux dont les solutions acides précipitent par le sulfure d'hydrogène, et dont les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins. Il comprend : le *plomb*, l'*argent*, le *mercure*, le *cadmium*, le *cuivre* et le *bismuth*.

Deuxième groupe : Métaux dont les solutions acides précipitent par le sulfure d'hydrogène, et dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins. Il comprend : l'*étain*, l'*antimoine*, l'*arsenic*, l'*or* et le *platine*.

Troisième groupe : Métaux dont les solutions acides ne précipitent pas par le sulfure d'hydrogène, mais qui précipitent par le sulfure d'ammonium. Il comprend : le *nickel*, le *cobalt*, le *manganèse*, le *zinc*, l'*aluminium*, le *chrome* et le *fer*.

Quatrième groupe : Métaux dont les solutions ne précipitent, ni par le sulfure d'hydrogène ni par le sulfure d'ammonium, mais dont les carbonates sont insolubles dans l'eau. Il comprend : le *baryum*, le *strontium*, le *calcium* et le *magnésium*.

Cinquième groupe : Métaux dont les solutions ne précipitent ni par les sulfures ni par les carbonates. Il comprend : le *potassium*, le *sodium* et l'*ammonium*.

PREMIER GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par le sulfure d'hydrogène, et dont les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins.

Plomb. — Le plomb est un métal gris, très mou, fusible à 325 degrés, d'une densité de 11,4. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentré et bouillant ne l'attaquent presque pas, mais l'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément. Il s'oxyde par le grillage à l'air.

L'oxyde plombique (PbO) est jaune à l'état de pureté ; il devient d'un rouge foncé quand on le calcine, mais l'oxyde reprend, par le refroidissement, sa couleur jaune. La chaleur rouge le fait fondre. L'hydrate plombique est blanc.

Le suroxyde plombique (PbO^2) est couleur puce, et se convertit à chaud, par l'acide chlorhydrique, en chlorure, avec dégagement de chlore.

Le minium, combinaison de suroxyde et d'oxyde plombiques ($\text{PbO}^2.2\text{PbO}$) est une poudre rouge, que l'acide nitrique convertit en suroxyde puce, en dissolvant de l'oxyde. Une forte chaleur transforme le suroxyde puce et le minium en oxyde, avec dégagement d'oxygène.

Les sels de plomb sont incolores, d'une saveur sucrée et astringente. Les sels neutres solubles rougissent le tournesol.

La plupart des sels de plomb se décomposent à la *chaleur* rouge.

Au *chaleur*, sur le charbon et avec du carbonate sodique, les sels de plomb donnent des globules métalliques, mous et malléables, en même temps qu'un enduit jaune.

La *potasse* produit dans les sels plombiques un précipité blanc d'hydrate plombique, soluble dans un excès de potasse.

L'*ammoniaque* donne un précipité blanc de sous-sel, insoluble dans un excès d'ammoniaque; toutefois, elle ne précipite pas l'acétate plombique, le sous-acétate de plomb étant soluble dans l'eau.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate de plomb, insoluble dans un excès de carbonate alcalin, mais soluble dans la potasse caustique, surtout à chaud.

Le *sulfure hydrique* et le *sulfure ammonique* produisent un précipité noir de sulfure plombique.

L'*acide sulfurique* et les *sulfates solubles* donnent un précipité blanc de sulfate de plomb, peu soluble dans l'acide nitrique dilué, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, et fort soluble dans le tartrate ammonique.

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures solubles* produisent un précipité blanc et cristallin de chlorure plombique, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'eau bouillante.

L'*iodure potassique* donne un précipité jaune d'iodure plombique.

Le *chromate potassique* donne un précipité jaune de chromate plombique, soluble dans la potasse caustique, et peu soluble dans l'acide nitrique dilué.

Lorsqu'on place une lame de *zinc* dans la solution d'un sel de plomb, elle le réduit à l'état de paillettes métalliques brillantes. (Arbre de Saturne.)

Sont caractéristiques pour les sels de plomb : les réactions de l'acide sulfurique, de l'acide sulfhydrique et de l'acide chlorhydrique.

Argent. — L'argent est un métal blanc, plus fusible que l'or, d'une densité de 10,5 ; il ne s'oxyde point par la calcination, toutefois, le métal fondu absorbe une certaine quantité d'oxygène qui s'en dégage de nouveau par le refroidissement. L'acide chlorhydrique bouillant l'attaque à peine ; l'acide nitrique l'oxyde et le dissout

aisément, avec dégagement de vapeurs rutilantes; l'acide sulfurique concentré le convertit à chaud en sulfate argentique, avec dégagement de gaz sulfureux.

L'oxyde argentique (AgO) est une poudre brune qui noircit à la lumière. On n'en connaît point l'hydrate.

Les sels d'argent donnent des solutions incolores, d'une saveur métallique, et sans action sur les papiers colorés. Ils noircissent, lorsqu'ils sont exposés à la lumière.

Ils se décomposent, pour la plupart, à la *chaleur* rouge, en laissant de l'argent métallique.

Au *chalumeau*, dans la flamme intérieure, les sels argentiques mêlés avec du carbonate sodique, donnent de petits grains blancs, brillants et malléables, sans qu'il se dépose sur le charbon aucun enduit.

La *potasse* produit dans la solution des sels argentiques un précipité brun clair d'oxyde argentique.

L'*ammoniaque* donne le même précipité, soluble dans un excès d'ammoniaque. La présence des sels ammoniacaux peut empêcher la formation de ce précipité.

Les *carbonates* alcalins donnent un précipité blanc de carbonate argentique, soluble dans un excès de carbonate ammonique.

Le *sulfure hydrique* et le *sulfure ammonique* précipitent en noir (sulfure argentique).

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures* solubles donnent un précipité blanc, caillebotté de chlorure argen-

tique, insoluble dans l'acide nitrique, fort soluble dans l'ammoniaque, se colorant à la lumière en violet, et, finalement, en noir. Ce précipité fond à la chaleur rouge en un liquide jaune, qui se solidifie par le refroidissement et prend un aspect corné.

L'*iodure potassique* produit un précipité blanc jaunâtre d'iodure argentique.

Le *chromate potassique* donne un précipité pourpre foncé de chromate argentique.

Les solutions des sels argentiques précipitent de l'argent métallique par le contact du *zinc*, du *mercure*, du *cuivre*, ou d'une dissolution de *sulfate ferreux*.

Est caractéristique pour les sels d'argent: la réaction de l'acide chlorhydrique.

Mercure. — Le mercure est un métal liquide, d'un blanc d'étain, bouillant à 360 degrés, d'une densité de 13,5. Il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire, mais une longue ébullition à l'air le convertit en oxyde rouge, qui se réduit de nouveau par une chaleur plus élevée. L'acide chlorhydrique n'attaque pas le mercure métallique; l'acide nitrique dilué le convertit à froid en nitrate mercurieux, qu'un excès d'acide nitrique bouillant convertit en nitrate mercurique; l'acide sulfurique concentré et bouillant le transforme en sulfate mercurique avec dégagement de gaz sulfureux.

L'oxyde mercurieux (Hg_2O) est noir, l'oxyde mercurique (HgO) est d'un rouge vif, quelquefois orangé.

Les sels de mercure donnent des solutions incolores,

d'une saveur métallique, désagréable. Plusieurs sels neutres (par exemple, le nitrate, le sulfate) se décomposent par beaucoup d'eau en donnant des sous-sels insolubles; leur solution a une réaction acide.

La *chaleur* rouge volatilise ou décompose tous les sels de mercure. Ils donnent un sublimé de mercure métallique, quand on les calcine dans un petit tube avec du carbonate sodique légèrement humecté.

Tous les sels de mercure sont réduits à l'état métallique par l'*acide sulfureux*, le *chlorure stanneux* et le *cuivre métallique*.

Sont caractéristiques pour les sels de mercure en général : la sublimation du métal par la calcination avec le carbonate sodique.

1. Sels mercuraux.

La *potasse* et l'*ammoniaque* caustique produisent, dans leur solution, un précipité noir d'oxyde mercurieux.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité jaune sale, noircissant très rapidement.

Le *sulfure hydrique* et le *sulfure ammonique* donnent un précipité noir de sulfure mercurieux, insoluble dans les sulfures alcalins, mais soluble dans la potasse caustique avec séparation de mercure métallique.

L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures* solubles donnent un précipité blanc de chlorure mercurieux, qui noircit par l'addition de la potasse ou de l'ammoniaque caustique, en se transformant en oxyde mercurieux.

L'*iodure potassique* précipite de l'iodure mercurieux jaune verdâtre.

Le *chromate potassique* précipite du chromate mercurieux, de couleur rouge brique.

Les sels mercureux se convertissent en sels mercuriques, par l'ébullition avec l'acide nitrique.

Sont caractéristiques pour les sels mercureux : les réactions de la potasse et de l'acide chlorhydrique.

2. Sels mercuriques.

La *potasse* précipite, dans leur solution, de l'oxyde mercurique jaune rougeâtre.

L'*ammoniaque caustique* produit, dans la solution du chlorure mercurique, un précipité blanc de chlorure mercurammonique ($\text{NH}_2\text{Hg}^2, \text{Cl} =$ chlorure ammonique dont 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par du mercure); il reste du chlorure ammonique en dissolution.

Le *carbonate potassique* ou *sodique* donne un précipité rouge, insoluble dans un excès de précipitant. Le *carbonate ammonique* se comporte comme l'*ammoniaque caustique*.

Le *sulfure hydrique* précipite du sulfure mercurique noir, insoluble dans les sulfures alcalins, mais se dissolvant à chaud dans la potasse; si l'on n'emploie qu'une très petite quantité de sulfure hydrique, le précipité est d'abord tout à fait blanc, et se compose d'une combinaison double de sulfure mercurique et du sel mercurique employé; une plus grande quantité de sulfure hydrique brunit le précipité, et finit par le convertir entièrement en sulfure noir.

Le *sulfure ammonique* se comporte comme le sulfure hydrique.

L'*acide chlorhydrique* ne précipite pas les sels mercuriques.

L'*iodure potassique* y produit un précipité rouge vermillon d'iodure mercurique, fort soluble dans un excès d'iodure potassique, ainsi que dans un excès de sel mercurique.

Le *chromate potassique* donne un beau précipité rouge de chromate mercurique.

Sont caractéristiques pour les sels mercuriques : les réactions de la potasse et de l'ammoniaque.

Cadmium. — Le cadmium est un métal d'un blanc d'étain, qui fond avant le rouge et se volatilise à la température du mercure bouillant. Sa densité est de 8,6. Il s'oxyde par le grillage à l'air. Les acides chlorhydrique, sulfurique dilué et acétique le dissolvent avec dégagement d'hydrogène. L'acide nitrique le dissout le plus aisément.

L'oxyde cadmique (CdO) est une poudre d'un jaune rougeâtre, inaltérable au feu, aisément soluble dans les acides.

Les sels de cadmium donnent des solutions incolores ; les sels neutres rougissent le tournesol, et sont décomposés par la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, dans la flamme intérieure, sur le charbon et avec du carbonate sodique, les sels cadmiques donnent un enduit jaune rougeâtre d'oxyde de cadmium.

La *potasse* produit un précipité blanc d'hydrate cadmique, insoluble dans un excès.

L'*ammoniaque* précipite un sous-sel blanc, qui se dissout dans un excès d'ammoniaque.

Les *carbonates alcalins* fixes et le *carbonate ammonique* donnent un précipité blanc de carbonate ammonique, insoluble dans un excès de précipitant.

Le *sulfure hydrique* et le *sulfure ammonique* donnent un précipité de sulfure cadmique, d'un jaune vif, insoluble dans un excès de précipitant, ainsi que dans le cyanure potassique.

Sont caractéristiques pour les sels de cadmium : la réaction du sulfure hydrique ou ammonique, et la manière dont ils se comportent au chalumeau.

Cuivre. — Le cuivre est un métal rouge, fusible à peu près à la même température que l'or, d'une densité de 8,9. Le grillage à l'air le convertit en oxyde noir. L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque pas à l'abri de l'air ; l'acide nitrique le dissout aisément ; l'acide sulfurique concentré et bouillant le convertit en sulfate cuivrique avec dégagement d'acide sulfureux.

L'oxyde cuivrique (CuO) est noir ; son hydrate est bleu. L'oxyde cuivreux (Cu_2O) est rouge ; son hydrate est jaune.

Les sels cuivriques donnent des solutions vertes ou bleues. Les sels neutres solubles dans l'eau ont une réaction acide.

Ils se décomposent déjà à une *chaleur* rouge faible, sauf le sulfate qui résiste à une chaleur un peu plus forte.

Au *chalumeau*, sur le charbon, avec du carbonate sodique et dans la flamme intérieure, ils donnent des grains brillants de cuivre métallique, qu'on reconnaît aisément en détachant la masse du charbon et en la broyant avec un peu d'eau. Avec le borax ou le sel de phosphore, ils donnent, dans la flamme extérieure, des perles vertes ; si on les traite avec du borax, dans la flamme intérieure, on obtient une perle rouge opaque, surtout par l'addition d'un peu d'étain métallique.

La *potasse* donne un précipité bleu clair d'hydrate cuivrique, insoluble dans un excès, et qui noircit par l'ébullition en se transformant en oxyde.

L'*ammoniaque* donne un précipité vert ou bleu verdâtre de sous-sel, qui se redissout aisément dans un excès d'ammoniaque, avec une belle couleur bleu foncé.

Le *carbonate potassique* ou *sodique* donne un précipité bleu verdâtre de sous-carbonate cuivrique insoluble dans un excès de réactif, et qui noircit par l'ébullition. Le *carbonate ammonique* produit le même précipité, mais celui-ci se redissout dans un excès de carbonate ammonique, avec une couleur bleu foncé, comme dans l'ammoniaque caustique.

Le *sulfure hydrique* et le *sulfure ammonique* donnent, même dans des liqueurs acides, un précipité noir de sulfure cuivrique, insoluble dans les sulfures potassique et sodique ; mais ce précipité est légèrement soluble

dans le sulfure ammonique, et il se dissout entièrement dans le cyanure potassique.

Le *ferrocyanure potassique* donne, même dans des liqueurs fort étendues, un précipité marron de ferrocyanure cuivrique, insoluble dans les acides dilués, mais décomposable par la potasse.

Lorsqu'on place une lame de *fer* dans la solution d'un sel cuivrique, un peu acidulée, il s'y forme un dépôt rouge de cuivre métallique.

La présence de certaines *matières organiques* non volatiles peut modifier les réactions précédentes : par exemple, l'addition de l'acide tartrique au sulfate de cuivre l'empêche d'être précipité par la potasse ; cette addition, toutefois, n'empêche pas la précipitation par le ferrocyanure potassique, ni la coloration bleue par l'ammoniaque. Lorsqu'on fait bouillir une solution de sucre de canne, de raisin, ou de lait, avec du sulfate de cuivre et un peu de potasse, il se produit un précipité jaune d'hydrate cuivreux.

Sont caractéristiques pour les sels cuivriques : leur coloration, les réactions de l'ammoniaque et du ferrocyanure potassique.

Bismuth. — Le bismuth est un métal blanc rougeâtre, d'une texture feuilletée, cassant, aisé à réduire en poudre, fusible à 260 degrés. Sa densité est de 9,8. Il s'oxyde par le grillage. L'acide chlorhydrique bouillant ne le dissout que difficilement avec dégagement d'hydrogène ; l'acide nitrique le dissout déjà à froid ; l'acide

sulfurique concentré et bouillant le convertit en sulfate bismuthique, avec dégagement de gaz sulfureux.

L'oxyde de bismuth (BiO_3) est jaune, aisément réductible; l'hydrate est blanc.

Les sels bismuthiques donnent des solutions incolores. Les sels neutres (particulièrement le chlorure et le nitrate) se décomposent par beaucoup d'eau, en donnant un précipité blanc de sous-sel, insoluble dans l'acide tartrique.

La *chaleur* rouge décompose les sels bismuthiques, à part le chlorure et le bromure qu'elle volatilise.

Au *chalumeau*, sur le charbon et avec du carbonate sodique, les sels de bismuth donnent des grains métalliques cassants sous le marteau, en même temps que le charbon se recouvre d'un léger enduit jaune.

La *potasse* et l'*ammoniaque* produisent, dans la solution des sels de bismuth, un précipité blanc d'hydrate ou de sous-sel bismuthique, insoluble dans un excès de précipitant.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate bismuthique, insoluble dans un excès de précipitant.

Le *sulfure hydrique* et le *sulfure ammonique* produisent un précipité noir de sulfure bismuthique, insoluble dans les acides étendus, les alcalis, les sulfures alcalins et le cyanure potassique. L'acide nitrique concentré et bouillant décompose et dissout aisément ce précipité.

Le *chromate potassique* donne un précipité jaune de

chromate bismuthique, insoluble dans la potasse, soluble dans l'acide nitrique dilué.

Sont caractéristiques pour les sels bismuthiques : leur décomposition par l'eau, et l'insolubilité du précipité dans l'acide tartrique.

DEUXIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par le sulfure d'hydrogène, et dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins.

Étain. — L'étain est un métal blanc et mou, fusible à 230 degrés, et d'une densité de 7,3. Il s'oxyde par le grillage. L'acide chlorhydrique le dissout à chaud, avec dégagement de gaz hydrogène, en produisant du chlorure stanneux ; l'acide nitrique le convertit en oxyde stannique, sans le dissoudre ; l'eau régale le dissout aisément en le transformant en chlorure stannique ; l'acide sulfurique concentré et bouillant le transforme en sulfate stannique, avec dégagement de gaz sulfureux et de soufre.

L'oxyde stanneux (SnO) est une poudre noire ou brun noir ; l'hydrate est blanc. La calcination le convertit en oxyde stannique (SnO_2) blanc, insoluble dans les acides.

La solution des sels d'étain est incolore. Les sels neutres rougissent le tournesol.

Les sels d'étain se décomposent à la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, sur le charbon, dans la flamme inté-

rieure, avec du carbonate sodique et un peu de borax, ou avec un mélange de carbonate sodique et de cyanure potassique, ils donnent des globules métalliques d'étain, sans que le charbon se recouvre d'aucun enduit. Cette réaction est caractéristique.

1. Sels stanneux.

La *potasse* donne un précipité blanc d'hydrate stanneux, soluble dans un excès de potasse. Si l'on fait bouillir cette solution, il se produit un précipité noir ou noir brunâtre d'étain métallique, quelquefois cristallin, l'oxyde stanneux passant à l'état d'oxyde ou acide stannique.

L'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* précipitent également en blanc, mais le précipité ne se redissout pas dans un excès de réactif.

Le *sulfure hydrique* produit, dans les solutions neutres ou acides, un précipité brun foncé de sulfure stanneux, soluble dans la potasse, dans les sulfures alcalins (surtout persulfurés), ainsi que dans l'acide chlorhydrique bouillant; l'acide nitrique bouillant convertit ce précipité en oxyde stannique insoluble.

Le *sulfure ammonique* donne le même précipité brun de sulfure stanneux (SnS), peu soluble dans le sulfure ammonique incolore et pur, mais très soluble dans ce réactif lorsqu'il est jaune, c'est-à-dire chargé de soufre; l'acide chlorhydrique précipite de la solution du sulfure stannique jaune (SnS^2) mêlé de soufre.

Au contact de l'air, les sels stanneux absorbent

l'*oxygène* et se transforment peu à peu en sels stanniques. C'est aussi en vertu d'une semblable fixation d'*oxygène* qu'ils réduisent les *sels cuivriques, ferriques et mercuriques*, et qu'ils les transforment en sels *cui-vreux, ferreux et mercureux*; pour ces derniers, le mercure peut même être réduit à l'état métallique. Avec les dissolutions *auriques*, les sels stanneux donnent également de l'or métallique (pourpre de Cassius).

Lorsqu'on place une lame de *zinc* dans la solution d'un sel stanneux, il s'y dépose promptement une masse grise et spongieuse d'étain métallique.

Est caractéristique pour les sels stanneux : leur réaction avec les sels d'or.

2. Sels stanniques.

La *potasse*, l'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* déterminent, dans la solution de ces sels, un précipité gélatineux d'hydrate stannique, fort soluble dans un excès de potasse, moins soluble dans l'*ammoniaque*, et encore moins dans les *carbonates alcalins*; le précipité se dissout aussi fort aisément dans les acides. Une fois calciné, il ne se redissout plus ni dans les alcalis ni dans les acides; il présente alors les mêmes caractères que l'*oxyde stannique* qu'on obtient en oxydant l'étain métallique par l'*acide nitrique*. Pour le rendre soluble, il faut le faire fondre avec un carbonate alcalin.

Le *sulfure hydrique* produit, dans les solutions neutres ou acides des sels stanniques, surtout à chaud, un

précipité jaune de sulfure stannique; il ne précipite pas les solutions alcalines. Le sulfure stannique se dissout difficilement dans l'ammoniaque caustique ou carbonatée, mais il se dissout aisément dans la potasse caustique et dans les sulfures alcalins, ainsi que dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant; l'acide nitrique le convertit en oxyde stannique insoluble.

Le *sulfure ammonique* précipite du sulfure stannique jaune, aisément soluble dans un excès de réactif.

Le *zinc* se comporte avec les solutions stanniques, exemptes d'acide nitrique, comme avec les solutions des sels stanneux. Dans le cas où les solutions stanniques renferment de l'acide nitrique, il se dépose sur le zinc de l'hydrate blanc, ou un mélange grisâtre d'hydrate et de métal.

Est caractéristique pour les sels stanniques : leur réaction avec le sulfure hydrique.

Antimoine. — L'antimoine est un métal blanc bleuâtre, d'une texture feuilletée, cassant et aisé à réduire en poudre; il fond à 432 degrés et présente une densité de 6,7. Lorsqu'on le grille à l'air, il répand des fumées d'oxyde antimonique qui se déposent sur les corps à l'état d'aiguilles brillantes. L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque pas; l'acide nitrique l'oxyde aisément, mais sans le dissoudre; l'eau régale le dissout aisément à chaud.

L'oxyde antimonique (SbO_3) est blanc, insoluble dans l'acide nitrique, mais soluble dans les acides

chlorhydrique et tartrique ; il déplace l'acide carbonique quand on le fait fondre avec les carbonates alcalins. Il se dissout à chaud dans le bitartrate potassique, et la solution donne, par la concentration, des cristaux d'émétique (tartrate antimonico-potassique).

Les sels d'antimoine donnent des solutions incolores ; ils sont vomitifs et vénéneux. Les sels neutres rougissent le tournesol. Lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau à leur solution concentrée, elle précipite un sous-sel blanc, soluble dans l'acide tartrique. Cette solubilité distingue les sels d'antimoine des sels de bismuth.

La *chaleur* rouge décompose les sels d'antimoine en partie ; toutefois le chlorure et le bromure sont volatils sans décomposition.

Au *chalumeau*, sur le charbon, dans la flamme intérieure, avec du carbonate sodique ou du cyanure potassique, les sels antimoniques donnent des grains cassants d'antimoine métallique, en même temps qu'il se développe des vapeurs blanches d'oxyde, même après qu'on a retiré l'essai du feu, et qu'une partie de ces vapeurs se dépose sur les charbons sous forme d'enduit blanc ou d'aiguilles déliées.

La *potasse*, l'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* produisent, dans la solution des sels antimoniques simples, un précipité blanc, volumineux, fort soluble dans la potasse, insoluble dans l'ammoniaque, soluble à chaud dans les carbonates alcalins.

Le *sulfure hydrique* précipite fort incomplètement les sels d'antimoine neutres ou alcalins ; mais il les préci-

pite entièrement, dans les solutions acides, sous la forme de sulfure antimonique, de couleur orangée, aisément soluble dans la potasse et dans les sulfures alcalins, surtout persulfurés. Ce précipité se dissout également dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Une lame de *zinc* précipite l'antimoine de ses dissolutions sous la forme d'une poudre noire.

Lorsqu'on dégage du gaz hydrogène avec du *zinc* et de l'*acide sulfurique*, au sein d'un liquide renfermant de l'antimoine, il se produit en même temps de l'hydrogène antimonié qui brûle avec une flamme bleuâtre, en répandant des fumées blanches d'oxyde antimonique. Si l'on fait cette opération dans un *appareil de Marsh* (*voy. ci-après ARSENIC*), on obtient des taches et un anneau métalliques qui présentent les caractères suivants :

Les taches sont noires, mates et sans éclat. Si l'on évapore par-dessus de l'*acide nitrique*, et qu'on reprenne par l'eau, on obtient un résidu blanc d'oxyde antimonique, et la liqueur ne précipite pas par le *nitrate d'argent* ; si l'on évapore par-dessus quelques gouttes de *sulfure ammonique*, elles se transforment en un sulfure orangé, lequel, sous l'influence d'une très douce chaleur, disparaît promptement après l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique ; si l'on met les taches en contact avec une dissolution d'*hypochlorite sodique* (chlorure de soude obtenu en faisant passer du chlore

dans une solution de carbonate sodique), elles ne s'altèrent pas.

L'anneau métallique est brillant comme de l'argent. Lorsqu'on le chauffe à la lampe dans un courant d'hydrogène, on ne peut pas le déplacer comme l'anneau d'arsenic. Lorsqu'on grille l'anneau d'antimoine, il s'oxyde en répandant des vapeurs sans odeur; avec l'*acide nitrique* il se comporte comme les taches. Si l'on chauffe à la lampe l'anneau pendant qu'on y fait passer du gaz *hydrogène sulfuré* sec, le métal se convertit en sulfure plus ou moins orangé, et même presque noir quand il est en quantité un peu forte. Ce sulfure est insoluble dans l'ammoniaque caustique; mais si l'on y fait passer à froid du gaz *chlorhydrique* sec, il disparaît très promptement, le sulfure antimonique se transformant ainsi en chlorure volatil, qui, recueilli dans l'eau, donne ensuite par le sulfure hydrique le précipité orangé, caractéristique pour l'antimoine.

Sont caractéristiques pour les sels d'antimoine: la réaction avec le sulfure hydrique, la décomposition des sels neutres par l'eau, et la solubilité, dans l'acide tartrique, du précipité produit par l'eau.

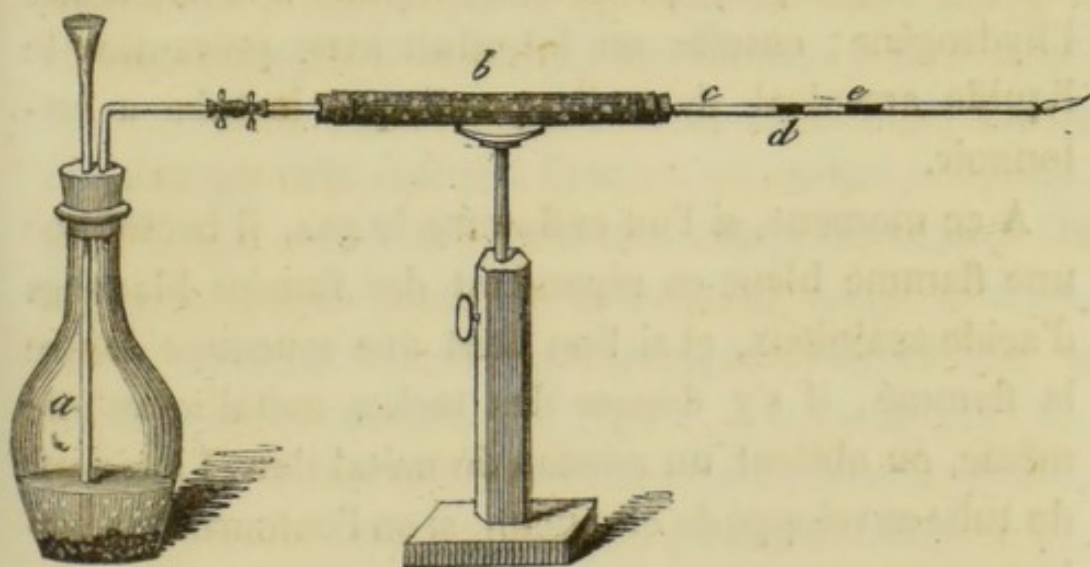
Arsenic. — L'arsenic métallique est noir ou d'un gris d'acier, cassant, aisé à réduire en poudre, d'une densité de 5,8. En vase clos, il se sublime par la chaleur, sans fondre, en croûtes cristallines; grillé à l'air, il répand des vapeurs blanches d'acide arsénieux en répan-

dant une odeur alliagée. Il ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique ; mais l'acide nitrique le dissout en le transformant, suivant son état de concentration, en acide arsénieux (AsO^3) ou en acide arsénique (AsO^5).

Dans plusieurs combinaisons (par exemple, dans l'émétique), ces deux acides peuvent remplacer l'oxyde d'antimoine et jouer le rôle de base. (*Voy.* plus haut, p. 9, les réactions des *arsénites* et des *arséniates*.)

Lorsqu'on dégage du gaz hydrogène avec du zinc et de l'*acide sulfurique*, au sein d'un liquide arsenical, il se dégage en même temps de l'hydrogène arsénié qui est aisément décomposé par la chaleur en hydrogène et en arsenic métallique.

On fait cette décomposition dans l'*appareil de Marsh* : c'est un simple flacon à col droit *a*, à large ouverture,



fermé par un bouchon à deux trous, comme pour la préparation de l'hydrogène ; dans l'un des trous s'engage un tube droit à entonnoir, qui va plonger au-

dessous du niveau du liquide que doit contenir le flacon ; dans l'autre trou se fixe un tube recourbé à angle droit, et communiquant avec un tube *b* plus gros, contenant du chlorure de calcium destiné à dessécher le gaz. A l'extrémité de ce dernier tube est fixé un troisième tube *cd* étroit, et enveloppé d'une feuille de clinquant sur une longueur d'environ un décimètre.

L'appareil étant ainsi disposé, on commence par dégager du flacon de l'hydrogène, après y avoir introduit des lames de zinc pur, de l'eau et de l'acide sulfurique ; on chauffe au rouge avec quelques charbons la partie du tube recouverte de clinquant, et l'on enflamme le gaz à l'extrémité du tube *cd*. On s'assure ainsi de la pureté des matériaux employés : aucun dépôt ne devra se former ni dans le tube enveloppé de clinquant ni sur une soucoupe de porcelaine, exposée à la flamme de l'hydrogène ; ensuite on introduit avec précaution le liquide arsenical dans l'appareil par le tube à entonnoir.

A ce moment, si l'on enflamme le gaz, il brûle avec une flamme bleue en répandant des fumées blanches d'acide arsénieux, et si l'on tient une soucoupe contre la flamme, il s'y dépose des taches métalliques ; de même, on obtient un anneau de métal dans l'intérieur du tube enveloppé de clinquant, si on l'entoure de charbons rouges.

Les taches et l'anneau diffèrent par leurs caractères de ceux qu'on obtient avec l'antimoine (p. 45).

Les taches d'arsenic sont d'un noir brunâtre, très

brillantes ; si l'on évapore par dessus quelques gouttes d'*acide nitrique*, et qu'on reprenne par l'eau, on obtient une solution qui précipite par le *nitrate d'argent* en rouge brun ; si l'on évapore par dessus quelques gouttes de *sulfure ammonique*, elles se transforment en un sulfure jaune, soluble dans l'ammoniaque, et qui ne disparaît pas sous l'influence d'une douce chaleur, après l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique ; si l'on met les taches en contact avec une dissolution d'*hypochlorite sodique*, elles disparaissent instantanément.

L'anneau d'arsenic est plus foncé et d'un blanc moins argentin que l'anneau d'antimoine. Lorsqu'on le chauffe à la lampe, dans un courant de gaz hydrogène ou carbonique, on peut le déplacer aisément d'un point du tube à l'autre. Lorsqu'on grille l'anneau d'arsenic, après avoir coupé la partie du tube où il est déposé, il s'oxyde en répandant une odeur alliacée ; l'acide arsénieux se dépose, à une petite distance de la partie chauffée du tube, sous la forme d'un enduit cristallin. Avec l'*acide nitrique*, l'anneau se comporte comme les taches. — Si l'on chauffe l'anneau à la lampe, pendant qu'on y fait passer du gaz *hydrogène sulfuré* sec, le métal se convertit en sulfure jaune, beaucoup plus volatil que le sulfure d'antimoine, et entièrement soluble dans l'ammoniaque ; si l'on fait passer à froid du gaz *chlorhydrique* sec, sur ce sulfure d'arsenic, celui-ci reste entièrement intact.

Est caractéristique pour les combinaisons arsenicales : la manière dont ils se comportent au chalumeau (p. 9).

Or. — L'or est un métal jaune, bien moins fusible que l'argent et le cuivre, d'une densité de 19,5 ; il ne s'oxyde pas par le grillage. L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique ne le dissolvent pas ; mais l'eau régale le dissout aisément, et le transforme en chlorure aurique (AuCl_3).

L'oxyde aurique (AuO_3) est une poudre brun noir, l'hydrate est jaune rougeâtre, de la couleur de l'hydrate ferrique.

La dissolution concentrée de l'or, dans l'eau régale, possède une couleur rouge jaunâtre qui devient jaune quand on étend d'eau le liquide.

La solution des sels auriques neutres présente une réaction acide.

La *chaleur* rouge décompose aisément tous les sels d'or.

La *potasse* produit dans les solutions concentrées des sels auriques, surtout à chaud, un précipité jaune rougeâtre d'oxyde aurique, peu soluble dans un excès de réactif ; à froid, la potasse ne précipite pas les solutions acides.

L'*ammoniaque* produit dans les solutions concentrées un précipité jaune rougeâtre d'or fulminant (ammoniaure d'or).

Le *sulfure hydrique* et le *sulfure ammonique* donnent un précipité noir ou brun foncé de sulfure d'or, soluble dans un excès de sulfure ammonique.

Le *ferrocyanure potassique* produit une belle coloration d'un vert-émeraude.

Les sels d'or sont aisément réductibles. Le *chlorure*

stanneux produit un précipité brun rouge ou pourpre (dit pourpre de Cassius). L'*acide oxalique*, le *sulfate ferreux* et le *zinc* métallique précipitent également de l'or métallique sous la forme d'une poudre brune.

Sont caractéristiques pour les sels auriques : les réactions du chlorure stanneux, du sulfate ferreux et de l'acide oxalique.

Platine. — Le platine est un métal blanc, brillant, ou, en poudre, gris et sans éclat. Il est infusible à la chaleur de nos fourneaux. Sa densité est de 21,5. Il est insoluble dans les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique, même bouillant; mais l'eau régale le dissout aisément en le transformant en chlorure platinique (PtCl_2).

L'oxyde platinique (PtO_2), à l'état d'hydrate, est d'un brun rougeâtre.

La dissolution du platine dans l'eau régale est d'un rouge foncé; elle donne, par l'évaporation, une masse brun rouge, déliquescente. Les sels platiniques neutres solubles rougissent le tournesol.

La *chaleur* rouge décompose aisément tous les sels platiniques.

La *potasse* et l'*ammoniaque* (ainsi que les sels potassiques et ammoniques) déterminent, dans la solution des sels platiniques, surtout en présence de l'acide chlorhydrique, un précipité cristallin de chloroplatinate potassique ou ammonique d'une belle couleur jaune; ce précipité est très peu soluble dans l'eau et dans les

acides, mais il se dissout à chaud dans un excès de potasse ou d'ammoniaque. Il est presque insoluble dans les liqueurs alcooliques. Le précipité produit par l'ammoniaque donne par la calcination du platine pur. La soude et les sels sodiques ne précipitent pas les sels platiniques.

Le *sulfure hydrique* produit, dans les solutions acides ou neutres, surtout à chaud, un précipité brun-noir de sulfure platinique, soluble dans un grand excès de potasse, ou de sulfure alcalin (surtout persulfuré), insoluble dans les acides nitrique et chlorhydrique, fort soluble dans l'eau régale. La précipitation du sulfure hydrique est incomplète dans les solutions alcalines.

Le *sulfure ammonique* produit le même précipité que le sulfure hydrique; le précipité se redissout dans un excès de sulfure ammonique.

Les sels platiniques se réduisent plus difficilement que les sels d'or à l'état métallique. Le *chlorure stanneux* colore le chlorure platinique en brun foncé, sans donner de précipité, le chlorure platinique passant à l'état de chlorure platineux. L'*acide oxalique* et le *sulfate ferreux* n'agissent pas sur la solution du chlorure platinique, mais le *zinc* y produit un précipité de platine métallique.

Sont caractéristiques pour les sels platiniques : les réactions de la potasse et de l'ammoniaque en présence de l'acide chlorhydrique (ou, ce qui revient au même, les réactions du chlorure potassique ou ammonique).

TROISIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides ne précipitent pas par le sulfure d'hydrogène, mais qui précipitent par le sulfure d'ammonium.

Nickel. — Le nickel est un métal blanc, très dur, magnétique, moins fusible que le fer; sa densité est de 8, 5. Il s'oxyde lentement par le grillage à l'air. L'acide chlorhydrique le dissout à chaud avec dégagement d'hydrogène; il en est de même de l'acide sulfurique. L'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément.

L'oxyde nickéleux (NiO) est d'un gris foncé, l'hydrate est vert.

Les solutions des sels de nickel sont vertes; celles des sels neutres rougissent légèrement le tournesol.

Une forte *chaleur* décompose les sels de nickel, surtout au contact de l'air; le sulfate est le sel le plus stable.

Au *chalumeau*, sur le charbon et avec le carbonate sodique, les sels nickéleux donnent une poudre métallique, grise et magnétique. Avec le borax (et non avec le sel de phosphore), dans la flamme intérieure, ils donnent une perle opaque, colorée en gris, par du nickel métallique; dans la flamme extérieure, on obtient, avec le borax et le sel de phosphore, une perle limpide, jaune foncé, tirant sur le rouge brun, qui se décolore presque entièrement par le refroidissement; une addition de nitrate ou de carbonate potassique fait passer la couleur de la perle au bleu ou au pourpre foncé.

La *potasse* produit, dans la solution des sels nickéleux, un précipité vert-pomme d'hydrate nickéleux, insoluble dans un excès de potasse.

L'*ammoniaque*, ajoutée en petite quantité, donne un léger précipité vert clair de sous-sel, soluble avec une couleur bleue dans un excès d'ammoniaque; la présence des sels ammoniacaux empêche cette précipitation.

Le *carbonate potassique* donne un précipité vert-pomme de sous-carbonate nickéleux. Le *carbonate ammonique* donne le même précipité, mais il se dissout dans un excès de réactif avec une couleur bleu verdâtre.

Le *cyanure potassique* produit un précipité vert jaunâtre de cyanure de nickel; un excès de cyanure potassique dissout aisément le précipité, en se colorant légèrement en jaune, et l'acide chlorhydrique l'en précipite de nouveau; le précipité se dissout très peu à froid dans un excès de cet acide, mais aisément à chaud.

Le *sulfure hydrique* ne précipite pas les solutions acides des sels de nickel, et ne précipite qu'incomplètement, ou pas du tout, les solutions neutres.

Le *sulfure ammonique* donne un précipité noir de sulfure nickéleux; ce précipité n'étant pas tout à fait insoluble dans le sulfure ammonique, contenant ou de l'ammoniaque libre ou un excès de soufre, la liqueur surnageante est colorée en brun, par l'emploi d'un excès de réactif. Le précipité de sulfure nickéleux est presque

insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, mais l'eau régale le dissout aisément.

Sont caractéristiques pour les sels nickéleux : les réactions de l'ammoniaque, du sulfure ammonique et du cyanure potassique.

Cobalt. — Le cobalt est un métal gris, magnétique, moins fusible que le fer, d'une densité de 8,5. Il s'oxyde par le grillage à l'air. L'acide chlorhydrique le dissout lentement avec dégagement d'hydrogène ; l'acide sulfurique dilué le dissout également ; l'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément.

L'oxyde cobalteux (CoO) est d'un vert olive ; l'hydrate est d'un rose pâle. Il existe aussi un oxyde cobaltique noir (Co_2O_3), brun à l'état hydraté.

Les solutions des sels cobalteux sont cramoisis, ou roses à l'état étendu ; lorsqu'elles renferment un acide libre, elles sont bleues ou vertes, mais l'addition de beaucoup d'eau leur rend la couleur cramoisie. Les sels neutres rougissent le tournesol.

La *chaleur* rouge décompose les sels cobalteux.

Au *chalumeau*, avec le borax (ou avec le sel de phosphore), ils donnent une perle limpide d'un beau bleu, presque noir, si l'on emploie trop de sel de cobalt. Avec le carbonate sodique, sur le charbon, ils se comportent comme les sels de nickel.

La *potasse* produit, dans la solution des sels cobalteux, un précipité bleu de sous-sel, qui devient, à l'air, vert ou d'un gris sale ; bouilli, au sein du liquide,

le précipité se convertit en hydrate cobalteux d'un rose pâle, souillé ordinairement d'un peu d'oxyde brun. Ces précipités sont insolubles dans la potasse.

L'*ammoniaque* se comporte comme la potasse ; mais le précipité se redissout dans un excès d'ammoniaque avec une couleur brun rougeâtre ; cette solution brunit davantage au contact de l'air en absorbant de l'oxygène. Lorsque les sels cobalteux sont mêlés de chlorure ou d'un autre sel ammonique, leur solution n'est pas précipitée par l'ammoniaque.

Le *carbonate potassique* ou *sodique* donne un précipité rose de carbonate cobalteux. Le *carbonate ammonique* produit le même précipité, mais celui-ci se redissout dans un excès de réactif avec une couleur rouge.

Le *cyanure potassique* détermine, dans les dissolutions acides des sels cobalteux, un précipité blanc brunâtre de cyanure cobalteux, qui se redissout à chaud dans un excès de réactif, en présence de l'acide cyanhydrique libre, pour former du cobalticyanure potassique ($\text{Co}^2\text{Cy}^3 + 3\text{KCy}$, combinaison de cyanure cobaltique et de cyanure de potassium) ; la solution de ce cobalticyanure n'est pas précipitée par les acides. Cette réaction permet de distinguer le nickel du cobalt. Lorsqu'on a un mélange de sels de ces deux métaux, les acides précipitent toujours la dissolution du premier précipité de cyanure dans le cyanure potassique ; mais ce nouveau précipité est alors du cobalticyanure nickéleux ($\text{Co}^2\text{Cy}^3 + 3\text{NiCy}$, combinaison de cyanure cobaltique et de cyanure nickéleux), qui peut d'ailleurs être

mélangé de cyanure nickéleux, si le nickel prédomine.

Le *sulfure hydrique* ne précipite pas les solutions des sels cobalteux, acidifiées par un acide fort, mais il précipite tout le cobalt en présence d'un acétate alcalin.

Le *sulfure ammonique* précipite du sulfure cobalteux, noir, insoluble dans un excès de réactif, insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, fort soluble dans l'eau régale.

Est caractéristique pour les sels de cobalt : la coloration bleue au chalumeau avec le borax.

Manganèse. — Le manganèse métallique est gris, très peu fusible, d'une densité d'environ 8. Il s'oxyde déjà à l'air humide.

L'oxyde manganeux (MnO) est blanc à l'état d'hydrate : il brunit à l'air en passant à l'état d'oxyde manganique (Mn_2O_3). Le suroxyde manganique (MnO_2) est noir, dégage du chlore par l'acide chlorhydrique et se convertit par la calcination en oxyde manganoso-manganique ($\text{MnO}, \text{Mn}_2\text{O}_3$) de couleur brune.

Les sels manganeux donnent des solutions incolores ; les sels cristallisés solubles ont ordinairement une légère teinte rose ; les sels neutres ne rougissent pas le tournesol.

A part le sulfate, tous les manganeux solubles se décomposent à la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, sur la lame de platine, avec un peu de carbonate sodique et de salpêtre, dans la flamme

extérieure, les sels manganoux donnent une masse fondue d'un beau vert bleuâtre (MnO^3, KO manganate potassique). — Avec le sel de phosphore ou avec le borax, sur le fil de platine, dans la flamme extérieure, ils donnent une perle rouge-améthyste, dont la coloration disparaît dans la flamme intérieure, pour reparaître dans le feu d'oxydation.

La *potasse* et l'*ammoniaque* donnent, dans la solution des sels manganoux, un précipité blanc d'hydrate manganoux, qui brunit rapidement au contact de l'air en absorbant de l'oxygène. La présence des sels ammoniacaux empêche entièrement la précipitation par l'ammoniaque. Le précipité produit par la potasse ou l'ammoniaque ne se dissout pas dans un excès de ces réactifs, mais il se dissout dans la solution du chlorure ammonique; toutefois, s'il est déjà bruni par l'oxydation, il ne s'en dissout, dans ce dernier sel, que la partie non altérée.

Le *sulfure hydrique* ne précipite pas les solutions acides des sels manganoux, et n'en précipite que fort incomplètement les solutions neutres.

Le *sulfure ammonique* donne un précipité couleur de chair de sulfure manganoux, insoluble dans le sulfure ammonique et dans les alcalis, aisément soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique dilués: ce précipité brunit rapidement au contact de l'air.

Lorsqu'on chauffe du *suroxyde de plomb puce* avec de l'acide nitrique dilué (exempt d'acide chlorhydrique), et qu'on y ajoute la solution d'un sel manganoux, la

liqueur prend une belle couleur cramoisie (acide permanganique, $\text{Mn}^2\text{O}^7, \text{HO}$).

Sont caractéristiques pour les sels manganeux : les réactions du carbonate sodique et du borax au chalumeau, du suroxyde de plomb puce et du sulfure ammonique.

Zinc. — Le zinc métallique est d'un blanc bleuâtre, fusible vers 360 degrés, volatil au rouge blanc ; à cette température, il brûle au contact de l'air en répandant des vapeurs blanches d'oxyde. Sa densité est de 6,8. Il se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué, avec dégagement d'hydrogène ; l'acide nitrique l'oxyde et le dissout aisément.

L'oxyde de zinc (ZnO) est blanc, et devient jaune quand on le calcine ; il redevient blanc par le refroidissement.

Les sels de zinc donnent des solutions incolores, d'une saveur styptique ; ils agissent comme vomitifs. Les sels neutres, solubles dans l'eau, ont tous une réaction acide ; ils se décomposent aisément sous l'influence de la *chaleur* ; le sulfate, toutefois, est plus stable et supporte une faible chaleur rouge.

Au *chalumeau*, sur le charbon, avec du carbonate sodique dans la flamme intérieure, les sels de zinc donnent un enduit jaune tant qu'il est chaud, et qui devient blanc par le refroidissement. Humectés de nitrate de cobalt, l'oxyde et les sels de zinc donnent une masse verte.

La *potasse* produit, dans la solution des sels zinciques, un précipité blanc d'hydrate, entièrement soluble dans un excès d'alcali.

L'*ammoniaque* précipite un sous-sel blanc, mais la précipitation est incomplète ; elle est entièrement empêchée par la présence des sels ammoniacaux.

Le *carbonate potassique* ou *sodique* donne un précipité blanc de sous-carbonate zincique, insoluble dans un excès de réactif. Le *carbonate ammonique* produit le même précipité, mais celui-ci se dissout entièrement dans un excès de carbonate ammonique.

Le *sulfure hydrique* ne précipite pas les sels de zinc, dont l'acide est énergique ; mais il précipite entièrement l'acétate zincique, sous forme de sulfure blanc. Ainsi le sulfate zincique acide n'est pas précipité par le sulfure hydrique ; mais si l'on ajoute de l'acétate sodique à la solution de ce sulfate, il se produit de l'acétate zincique par double échange, et le zinc devient aussitôt précipitable. Le précipité de sulfure zincique se dissout aisément dans les acides chlorhydrique ou nitrique dilués.

Le *sulfure ammonique* donne le même précipité de sulfure blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Sont caractéristiques pour les sels de zinc : les réactions de la potasse et de l'hydrogène sulfuré.

Aluminium. — L'aluminium donne un oxyde blanc (alumine, Al^2O^3), et un hydrate de même couleur,

aisément soluble dans les acides, s'il n'a pas d'abord été calciné.

Les sels aluminiques donnent des solutions incolores d'une saveur douceâtre et astringente; ils rougissent le tournesol et perdent leur acide à la *chaleur* rouge. Les sels insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide chlorhydrique, à part quelques combinaisons naturelles (dites *aluminates*) qui ne deviennent solubles que par la fusion avec du carbonate sodique.

Au *chalumeau*, l'alumine et les sels aluminiques donnent une masse infusible bleu de ciel, lorsqu'on les fait rougir après les avoir humectés d'un peu de nitrate de cobalt.

La *potasse* produit, dans la solution des sels aluminiques, un précipité blanc et volumineux d'hydrate aluminique ou de sous-sel, aisément soluble dans un excès de potasse et dans les acides. La calcination transforme l'hydrate aluminique en oxyde, qui se dissout bien plus difficilement dans les acides. Le chlorure ammonique précipite, surtout à chaud, la solution de l'hydrate aluminique dans la potasse.

L'*ammoniaque* se comporte comme la potasse, mais le précipité ne se redissout pas dans un excès. La présence des sels ammoniacaux n'empêche pas cette précipitation.

Les *carbonates alcalins* donnent le même précipité, avec dégagement d'acide carbonique; le précipité ne se redissout pas dans un excès de carbonate.

Le *sulfure hydrique* ne précipite pas les sels alu-

miniques, même lorsqu'ils sont dissous dans la potasse.

Le *sulfure ammonique* donne, avec dégagement d'hydrogène sulfuré, un précipité blanc et volumineux d'hydrate aluminique, soluble dans la potasse.

Sont caractéristiques pour les sels aluminiques : les réactions avec la potasse et les sulfures, ainsi que la masse bleue qu'ils donnent au chalumeau avec le nitrate de cobalt.

Chrome. — Le chrome donne un oxyde vert (Cr^2O^3), qui est d'un vert bleuâtre, ou bleu grisâtre, à l'état d'hydrate.

Les dissolutions des sels chromiques sont généralement vertes, ou violettes, et même bleues; elles rougissent le tournesol.

Beaucoup de sels chromiques se présentent sous deux modifications. Les sels cristallisés solubles (par exemple, l'alun de chrome) sont ordinairement d'un violet foncé, presque noir; lorsqu'on les dissout à froid, on obtient une solution violette qui paraît rougeâtre quand on la place entre l'œil et la lumière; cette solution dépose de nouveau des cristaux violets, par l'évaporation spontanée. Mais si on la fait bouillir, elle devient d'un vert-émeraude, et se dessèche par l'évaporation, sous l'influence de la chaleur, en une masse verte incristallisable; si l'on abandonne la solution, elle redevient à la longue violette. Lorsqu'on chauffe la solution verte avec de l'acide nitrique, elle devient bleue par le re-

froidissement. Les solutions violettes se comportent quelquefois autrement avec les réactifs que les solutions vertes.

La *chaleur* rouge décompose les sels chromiques formés par des acides volatils.

Au *chalumeau*, sur le fil de platine, avec le borax ou le sel de phosphore, tant dans la flamme extérieure que dans le feu d'oxydation, les sels chromiques donnent des perles transparentes, colorées en vert-émeraude.

La *potasse* donne, dans les solutions vertes ou violettes des sels chromiques, un précipité vert bleuâtre d'hydrate chromique, aisément soluble, avec une couleur verte, dans un excès de potasse et dans les acides; si l'on fait bouillir cette solution, tout l'oxyde chromique se précipite à l'état vert, et la liqueur se décolore. Cette précipitation a aussi lieu par l'addition du chlorure ammoniacal à la solution potassique. Lorsqu'on calcine l'hydrate chromique à l'air, il se convertit d'abord en suroxyde de chrome, de couleur brune; mais si l'on continue la calcination, ce suroxyde perd de l'oxygène et se convertit, avec une vive ignition, en oxyde anhydre, insoluble dans les acides. (Beaucoup de sels chromiques cristallisés deviennent également insolubles dans l'eau et dans les acides, lorsqu'on en expulse l'eau de cristallisation par la chaleur.)

L'*ammoniaque* donne, dans les solutions vertes ou violettes, un précipité d'hydrate chromique, d'un bleu grisâtre, tirant sur le violet; la liqueur surnageante est rougeâtre, si l'on a employé un excès d'ammoniacal,

mais tout l'oxyde chromique se précipite si l'on porte le mélange à l'ébullition.

Le *phosphate sodique* produit, dans les solutions violettes ou bleues (lorsqu'elles sont neutres), un précipité violet bleuâtre ; les solutions vertes n'en sont pas précipitées immédiatement, mais au bout de quelque temps elles déposent un précipité volumineux de couleur verte.

Le *sulfure hydrique* ne précipite pas les sels chromiques.

Le *sulfure ammonique* y produit un précipité verdâtre d'hydrate chromique, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on fait fondre un sel chromique avec du *salpêtre* et du *carbonate sodique*, il se convertit en chromate alcalin, soluble dans l'eau avec une couleur jaune.

Sont caractéristiques pour les sels chromiques : la couleur des sels, la réaction au chalumeau et leur transformation en chromates.

Fer. — Le fer est un métal gris, dur, d'une densité de 7,7. Il s'oxyde par le grillage. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué le dissolvent aisément, avec dégagement d'hydrogène, en le transformant en chlorure et en sulfate ferreux ; l'acide nitrique le dissout aisément et le convertit en nitrate ferrique.

L'oxyde ferreux (FeO) est une poudre noire ; à l'état hydraté, il est blanc et absorbe rapidement l'oxygène

de l'air. L'oxyde ferrique (Fe_2O_3) est rouge brun ; l'hydrate possède une teinte un peu plus claire. Le fer magnétique naturel est une combinaison de ces deux oxydes ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Au *chalumeau*, avec le borax, les sels de fer donnent des perles rouge foncé dans la flamme intérieure, et vertes dans la flamme extérieure ; ces colorations disparaissent entièrement ou en partie par le refroidissement.

1. Sels ferreux.

Leurs solutions sont incolores et rougissent le tournesol. Les sels secs solubles sont incolores ou d'un vert d'eau pâle. Ils s'oxydent rapidement à l'air, en produisant un sous-sel ferrique, insoluble dans l'eau. L'acide nitrique les convertit déjà à froid en sels ferriques, en les colorant en brun.

La *chaleur* rouge les décompose.

La *potasse* produit, dans la solution des sels ferreux, un précipité blanc verdâtre d'hydrate ferreux, passant rapidement, par l'oxydation à l'air, au vert, puis au rouge brun.

L'*ammoniaque* se comporte comme la potasse ; la présence des sels ammoniacaux empêche la précipitation par l'ammoniaque.

Le *sulfure hydrique* ne précipite pas les solutions acides des sels ferreux.

Le *sulfure ammonique* y produit un précipité noir de sulfure ferreux, insoluble dans les alcalis et les sulfures alcalins, très soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique.

Le *ferrocyanure potassique jaune* y produit un précipité blanc bleuâtre de ferrocyanure ferreux, qui passe rapidement au bleu en absorbant l'oxygène de l'air; cette coloration bleue se fait immédiatement par l'eau chlorée et par l'acide nitrique.

Le *ferricyanure potassique rouge* y produit un beau précipité bleu de ferricyanure ferreux, insoluble dans l'acide chlorhydrique, aisément décomposable par la potasse.

Le *sulfocyanure potassique* n'opère pas de changement de couleur dans les solutions des sels ferreux.

Sont caractéristiques pour les sels ferreux : les réactions du ferrocyanure et du ferricyanure potassiques.

2. Sels ferriques.

Leurs solutions sont jaunes ou d'un rouge jaunâtre ; elles rougissent le tournesol. Une forte *chaleur* décompose les sels ferriques.

La *potasse* et l'*ammoniaque* produisent, dans les solutions des sels ferriques, un précipité volumineux d'hydrate ferrique, coloré en rouge brun, insoluble dans un excès de réactif. La présence des sels ammoniacaux n'empêche pas cette précipitation.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité rouge brun de sous-carbonate ferrique.

Le *carbonate barytique* précipite complètement, même à froid, les sels ferriques, ce qui permet de séparer le fer du manganèse.

Le *sulfure hydrique* produit un dépôt laiteux de soufre,

en même temps que le sel ferrique est réduit à l'état de sel ferreux. La même réduction est opérée par l'*acide sulfureux* et par une lame de *fer*.

Le *sulfure ammonique* produit un précipité noir de sulfure ferreux.

Le *phosphate sodique* donne un précipité blanc de phosphate ferrique, soluble dans l'acide acétique; le précipité devient brun au contact des alcalis libres, et se dissout dans l'ammoniaque en présence d'un excès de phosphate sodique.

Le *ferrocyanure potassique jaune* donne un précipité bleu formé de ferrocyanure ferrique, insoluble dans l'acide chlorhydrique, aisément décomposable par la potasse.

Le *ferricyanure potassique rouge* ne précipite pas les sels ferriques, le mélange ne se fonce que légèrement en couleur.

Le *sulfocyanure potassique* donne une belle coloration rouge de sang dans les solutions même fort étendues des sels ferriques.

Sont caractéristiques pour les sels ferriques : les réactions des ferrocyanure, ferricyanure et sulfocyanure potassiques.

QUATRIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions ne précipitent ni par le sulfure d'hydrogène, ni par le sulfure d'ammonium, mais dont les carbonates sont insolubles dans l'eau.

Baryum. — La baryte ou l'oxyde barytique (BaO) est d'un blanc grisâtre. Elle s'échauffe vivement avec l'eau, en donnant un hydrate peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Sa solution ramène au bleu le tournesol, rougi par les acides; elle se carbonate promptement à l'air. Le suroxyde de baryum (BaO^2) est une poudre d'un blanc grisâtre.

Les sels barytiques sont incolores; la plupart sont insolubles dans l'eau. Le chlorure et le nitrate sont solubles dans l'eau, ne se dissolvent pas dans l'alcool, et ne tombent pas en déliquescence à l'air humide.

La *potasse* pure, non carbonatée, ne précipite les sels barytiques qu'en solution concentrée; le précipité blanc d'hydrate se redissout dans l'eau.

L'*ammoniaque* ne précipite pas les sels barytiques.

Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate barytique, soluble avec effervescence dans les acides chlorhydrique et nitrique.

Le *phosphate sodique* donne un précipité blanc de phosphate barytique, soluble dans les mêmes acides.

L'*acide sulfurique* et les sulfates solubles produisent immédiatement, même dans les solutions les plus étendues, un précipité blanc de sulfate barytique, insoluble dans les acides dilués et dans les alcalis.

Une solution de *chromate strontique* donne immédiatement un précipité jaune de chromate barytique.

L'*acide fluosilicique* donne un précipité blanc cristallin de fluosilicate barytique ($\text{BaF}, 2\text{SiF}$), peu soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique dilués.

L'*acide oxalique* ne donne un précipité blanc d'oxalate barytique que dans les solutions concentrées. La précipitation est favorisée par l'addition de l'ammoniaque ; elle n'a pas lieu dans les solutions très étendues.

Sont caractéristiques pour les sels barytiques : les réactions de l'acide sulfurique et de l'acide fluosilicique.

Strontium. — La strontiane ou oxyde strontique (SrO) présente les mêmes caractères que l'oxyde barytique.

Les sels strontiques sont incolores ; ils ont beaucoup de ressemblance avec les sels barytiques correspondants. La plupart sont peu solubles dans l'eau. Le chlorure est soluble dans l'alcool anhydre, le nitrate est soluble dans l'alcool aqueux. Ni le nitrate ni le chlorure ne sont déliquescents.

Les sels strontiques, dissous dans l'*alcool*, lui communiquent la propriété de brûler avec une belle flamme cramoisie ; il ne faut pas confondre cette coloration avec la teinte rouge jaunâtre que déterminent les sels calciques, dans les mêmes circonstances.

La *potasse*, l'*ammoniaque*, les *carbonates alcalins* et le *phosphate sodique* se comportent avec les sels strontiques comme avec les sels barytiques.

L'*acide sulfurique* et les sulfates solubles donnent un précipité blanc de sulfate strontique, insoluble dans les acides et les alcalis. Toutefois, ce précipité n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau comme le précipité de sulfate barytique. Aussi, lorsque les solutions des sels strontiques sont étendues, le précipité n'apparaît qu'au bout de quelque temps; de même, il ne se produit qu'après quelques instants, même dans les solutions concentrées, par l'emploi d'une solution de gypse (sulfate calcique).

L'*acide fluosilicique* ne précipite pas les solutions des sels strontiques.

L'*acide oxalique* se comporte avec elles comme avec les sels barytiques.

Sont caractéristiques pour les sels strontiques : la coloration qu'ils communiquent à la flamme de l'alcool, la non-précipitation de leur solution par l'acide fluosilicique, et la précipitation par une solution de gypse.

Calcium. — La chaux ou oxyde calcique (CaO) présente les mêmes caractères que les oxydes strontique et barytique. L'hydrate est moins soluble dans l'eau que celui de ces oxydes; il se dissout moins dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

Les sels calciques sont incolores. Le chlorure et le nitrate sont déliquescents, et se dissolvent dans l'alcool absolu.

Chauffés avec de l'*alcool* ordinaire, les sels calciques solubles lui communiquent la propriété de brûler avec

une flamme rouge jaunâtre, qu'il ne faut pas confondre avec celle des sels strontiques.

La *potasse*, l'*ammoniaque*, les *carbonates alcalins* et le *phosphate sodique* se comportent avec les sels calciques comme avec les sels barytiques.

L'*acide sulfurique* et le *sulfate sodique* donnent immédiatement un précipité de sulfate calcique, dans les solutions concentrées ; ce précipité est soluble dans beaucoup d'eau, et surtout dans les acides. Les solutions moins concentrées ne précipitent qu'au bout de quelque temps, et les solutions diluées ne précipitent pas du tout ; le précipité apparaît toutefois dans les solutions étendues par l'addition de l'alcool. Les sels calciques ne précipitent naturellement pas par une solution de gypse.

Le *chromate strontique* ne les précipite pas.

L'*acide fluosilicique* ne les précipite pas non plus.

L'*acide oxalique* produit dans les solutions neutres des sels calciques, même les plus étendues, un précipité blanc d'oxalate calcique, fort soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique, insoluble dans les acides acétique et oxalique. L'addition de l'ammoniaque favorise la formation du précipité.

Sont caractéristiques pour les sels calciques : les réactions de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique.

Magnésium. — La magnésie ou oxyde magnésique (MgO) constitue une poudre blanche, peu soluble dans l'eau.

Les sels magnésiques sont incolores, et fort amers. A l'exception du sulfate et du phosphate, ils se décomposent à la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, sur le charbon, les sels magnésiques, humectés avec du nitrate de cobalt, donnent, par la calcination, une masse couleur de chair.

La *potasse* et la *baryte caustique* donnent, surtout à l'ébullition, un précipité blanc volumineux d'hydrate magnésique, soluble dans les sels ammoniacaux.

L'*ammoniaque* produit dans les solutions neutres le même précipité ; mais elle ne précipite pas les solutions acides, même après la neutralisation par l'ammoniaque.

Le *carbonate potassique* produit, surtout à chaud, un précipité blanc et volumineux de sous-carbonate magnésique, soluble dans les sels ammoniacaux. La présence de ces sels empêche entièrement la précipitation.

Le *carbonate ammonique* ne précipite pas à froid les sels magnésiques ; la précipitation n'est que fort incomplète à chaud. La présence du chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniacaux empêche entièrement la précipitation.

L'*acide sulfurique* et l'*acide fluosilicique* ne précipitent pas les sels magnésiques.

Le *phosphate sodique* donne, surtout à chaud, un précipité blanc et floconneux de phosphate magnésique. En présence des sels ammoniacaux, le précipité est cristallin (phosphate ammonico-magnésique), soluble dans les acides, insoluble dans l'ammoniaque ; dans les

solutions étendues, ce précipité n'apparaît que si l'on agite fortement la liqueur avec une baguette de verre.

L'*acide oxalique* ne précipite pas les sels magnésiques ; mais l'*oxalate ammonique* donne un précipité blanc d'oxalate magnésique, dont la formation est empêchée par la présence du chlorure ammonique ou d'autres sels ammoniacaux.

Sont caractéristiques pour les sels magnésiques : la réaction du phosphate sodique en présence des sels ammoniacaux, et la réaction au chalumeau.

CINQUIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions ne précipitent ni par les sulfures
ni par les carbonates.

Potassium. -- Le potassium est un métal blanc, mou comme de la cire, et fusible à 58 degrés ; il s'oxyde immédiatement au contact de l'air, et décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène.

La potasse ou oxyde potassique hydraté (KO, HO) est incolore et très déliquescente ; elle se carbonate promptement à l'air.

Les sels potassiques sont incolores. Ils sont en général fort solubles, et résistent à l'action de la *chaleur*. Le carbonate est anhydre, déliquescent, et cristallise difficilement ; le sulfate neutre cristallisé ne renferme pas d'eau.

Au *chalumeau*, sur le fil de platine, les sels potassiques colorent en violet l'extrémité de la flamme intérieure.

Cette coloration est masquée par les moindres traces de sels sodiques.

Le *chlorure platinique* donne, dans les sels potassiques, un précipité jaune-serin de chloroplatinate potassique ($\text{KCl}, \text{PtCl}_2$), surtout quand la liqueur est légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique. Le précipité est fort peu soluble dans l'eau, et tout à fait insoluble dans l'alcool.

L'*acide tartrique*, ajouté en excès à la solution d'un sel potassique, donne un précipité blanc et cristallin de bitartrate potassique, soluble dans beaucoup d'eau et dans les alcalis; la formation du précipité est surtout favorisée par l'agitation.

Sont caractéristiques pour la potasse : la coloration de la flamme du chalumeau et la réaction du chlorure platinique.

Sodium. — Le sodium et son oxyde hydraté, la soude (NaO, HO), présentent des caractères semblables à ceux du potassium et de la potasse.

Les sels sodiques sont incolores, fort solubles dans l'eau. Le carbonate et le sulfate cristallisent avec de l'eau et s'effleurissent à l'air.

Ils résistent à l'action de la *chaleur* rouge.

Au *chalumeau*, sur le fil de platine, ils communiquent à la flamme une coloration d'un jaune vif, même en présence de beaucoup de sel potassique.

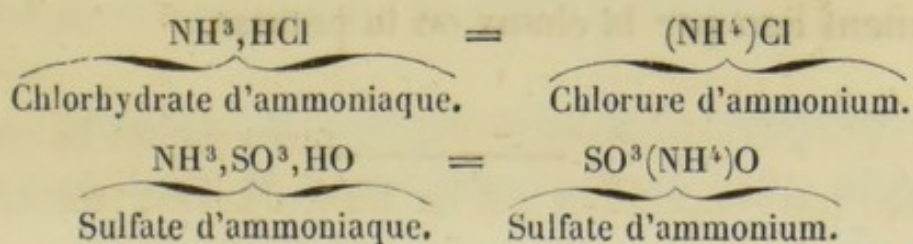
Le *chlorure platinique* et l'*acide tartrique* ne les précipitent pas; cependant, si les liqueurs sont très con-

centrées, il peut s'y former à la longue des aiguilles ou des prismes de bitartrate sodique, aisées à distinguer du précipité grenu produit par les sels potassiques ou ammoniques.

L'*antimoniate potassique* précipite les solutions des sels sodiques en blanc cristallin, si elles ne sont pas trop étendues et qu'elles soient neutres ou légèrement alcalines. L'agitation du mélange, par une baguette, accélère la formation du précipité. Toutefois la présence du carbonate potassique peut empêcher la précipitation, et il faut alors ajouter au liquide de l'acide chlorhydrique ou acétique, jusqu'à ce qu'il ne soit plus que légèrement alcalin ; de même, si le liquide à examiner était acide, le réactif en serait décomposé et donnerait aussi une fausse indication. Dans ce dernier cas, il faut alors neutraliser par la potasse le liquide acide.

Sont caractéristiques pour les sels sodiques : la coloration de la flamme du chalumeau, la réaction de l'antimoniate potassique, et les réactions négatives avec les autres réactifs.

Ammonium.— Les combinaisons de l'ammoniaque (NH^3) peuvent être considérées comme formées par un métal composé, l'ammonium (NH^4), susceptible de remplacer les métaux simples dans les autres sels :



L'ammoniaque est un gaz incolore, éteignant les corps en combustion, et donnant d'abondantes vapeurs blanches par l'approche d'une baguette humectée d'acide chlorhydrique, nitrique, ou acétique concentré. Elle est excessivement soluble dans l'eau; la solution bleuit le tournesol rougi par les acides, et perd son ammoniacque par l'ébullition.

Les sels ammoniacaux ou ammoniques sont incolores, et en général fort solubles. Ils sont isomorphes avec les sels potassiques correspondants.

La *chaleur* volatilise ou décompose tous les sels ammoniacaux.

La *potasse* ou la *chaux*, broyées avec un sel ammonique, en dégagent des vapeurs d'ammoniaque, reconnaissables à leur action sur le tournesol rouge et aux fumées blanches qu'elles produisent à l'approche de l'acide chlorhydrique.

Le *chlorure platinique* précipite les sels ammoniques comme les sels potassiques; mais le précipité laisse, par la calcination, du platine métallique pur.

L'*acide tartrique* en excès donne un précipité blanc et cristallin de bitartrate ammonique, soluble dans beaucoup d'eau et dans les alcalis.

Sont caractéristiques pour les sels ammoniques : leur volatilité, et le dégagement d'ammoniaque auquel ils donnent lieu par la chaux ou la potasse.

DEUXIÈME PARTIE.

ANALYSE QUALITATIVE.

On indique, dans ce chapitre, la marche à suivre pour découvrir les parties constituantes d'une substance quelconque.

Après en avoir examiné les caractères physiques, la forme cristalline, la couleur, l'odeur, etc., on la soumet à quelques essais par voie sèche, au chalumeau. Ces expériences préliminaires étant faites, on dissout la substance dans un véhicule approprié, et l'on y cherche successivement les bases et les acides, par les procédés qui vont être indiquées. Il faut s'habituer à prendre, pour ces recherches, le moins de substance possible, et à en mettre toujours une certaine quantité en réserve pour des essais imprévus. 3 à 4 grammes de matière doivent suffire, dans la plupart des cas, pour toute la série des opérations d'analyse qualitative.

I.

Essais préliminaires au chalumeau.

Faire successivement les essais suivants :

1° Chauffer quelques parcelles de la substance dans un petit tube de verre fermé par un bout. (Chauffer

d'abord avec la lampe à alcool, puis avec le chalumeau ; pour le grillage de la substance, prendre un tube ouvert par les deux bouts.)

La substance dégage de l'eau : tous les hydrates. (Examiner si l'eau dégagée rougit ou bleuit le tournesol.)

Elle se charbonne : les substances organiques.

Elle donne un sublimé blanc : les combinaisons arsenicales et mercurielles ; quelques combinaisons ammoniacales. Certains sulfures donnent un sublimé jaune fondu, par exemple, le sulfure d'arsenic.

Elle donne un sublimé métallique : les combinaisons arsenicales et mercurielles. Cette réaction se manifeste surtout, si l'on a mélangé la substance avec du carbonate sodique.

Elle dégage des vapeurs rutilantes : beaucoup de nitrates. Cette réaction est générale pour les nitrates, si on les calcine après les avoir mêlés de bisulfate potassique.

Elle répand de l'odeur par le grillage : les sulfures (odeur sulfureuse) ; les combinaisons arsenicales (odeur alliagée) ; quelques combinaisons d'ammoniaque (odeur d'ammoniaque).

2° Chauffer la substance seule sur le charbon.

La substance fond et entre dans les pores du charbon : la plupart des sels à base de métal alcalin, et quelques sels à base de métal terreux. Fondent en outre : certains silicates (notamment des zéolithes) ; le plomb, l'étain, l'antimoine, le cadmium, le zinc et le bismuth métalliques.

Elle ne fond ni ne change d'aspect : les terres et leurs sels, les alcalis terreux et leurs sels, la silice et beaucoup de silicates. Les alcalis terreux répandent une lueur blanche quand on y dirige le dard de la flamme.

Elle devient plus foncée sans fondre : beaucoup d'oxydes et de sels métalliques, notamment l'oxyde zincique qui devient jaune (en répandant une lueur vert jaunâtre), l'oxyde stannique et l'acide antimonique qui deviennent jaunes; l'oxyde plombique et l'oxyde bismuthique qui deviennent bruns.

Elle se volatilise partiellement ou en totalité : les combinaisons de l'ammoniaque et du mercure; quelques combinaisons arsenicales (odeur d'ail) et sulfurées (odeur sulfurée). Toutes les combinaisons organiques se détruisent, le plus souvent en se charbonnant.

Elle donne des grains métalliques, avec ou sans enduit. (Voy. ci-après 3°.)

Elle produit une déflagration : les chlorates, nitrates, bromates, iodates.

3°. Chauffer la substance sur le charbon avec le carbonate sodique.

La substance donne des grains métalliques, sans enduit : étain, argent, cuivre et or (grains brillants et ductiles); nickel, cobalt, fer, platine (poudre grise infusible).

Elle donne des grains métalliques, avec enduit : antimoine (enduit blanc et grains cassants); plomb (enduit

jaune, grains se laissant aplatir sous le marteau); bismuth (enduit jaune brunâtre, grains cassants).

Elle donne un enduit, sans grains métalliques : zinc (blanc), cadmium (rouge brun).

Elle répand l'odeur d'ail : toutes les combinaisons arsenicales.

Elle donne une masse hépatique, qui humectée d'eau noircit l'argent poli, et dégage, par l'acide chlorhydrique, une odeur d'œufs pourris : les sulfates et les sulfures.

4° Chauffer la substance seule sur le fil de platine.

La flamme extérieure se colore : en violet, par les sels potassiques purs; en jaune, par les sels sodiques purs ou mélangés de sels potassiques; en vert, par certains borates. Si la matière a été humectée d'acide chlorhydrique, la flamme se colore : légèrement en vert jaunâtre, par les sels barytiques; en rouge pourpré, par les sels strontiques; en rouge jaunâtre, par les sels calciques; en bleu verdâtre, par les sels cuivriques.

5° Faire fondre la substance avec du sel de phosphore sur le fil de platine.

La substance donne une perle :

<i>Incolore.....</i>	{	Alcalis terreux, Terres, antimoine, Manganèse (flamme intérieure). La silice nage dans la perle sans se dissoudre.
<i>Verte.....</i>	{	Chrome, Cuivre (flamme extérieure), Fer (flamme intérieure).

<i>Bleue</i>	Cobalt.
<i>Améthyste</i>	{ Manganèse (flamme extérieure). La couleur disparaît au feu de réduction.
<i>Rouge ou rouge brun</i>	{ Nickel, Fer (à chaud, flamme extérieure).
<i>Jaune</i>	{ Bismuth, Argent.
<i>Grise</i> (flamme intérieure).	{ Bismuth, Plomb, Argent.

6° Faire fondre la substance avec du borax sur le fil de platine.

La substance donne une perle :

<i>Incolore</i>	{ Alcalis terreux, Terres, Silice, bismuth, Antimoine, étain.
<i>Verte</i>	{ Chrome, Cuivre (flamme extérieure), Fer (flamme intérieure).
<i>Bleue</i>	Cobalt.
<i>Améthyste</i>	{ Manganèse (flamme extérieure). La couleur disparaît au feu de réduction.
<i>Rouge ou rouge brun</i>	{ Nickel, Fer (flamme extérieure). Cuivre (flamme intérieure, surtout avec addition d'un peu d'étain).
<i>Jaune</i>	{ Plomb, Urane (flamme extérieure).

7° Chauffer la substance sur la lame de platine.

Avec le carbonate sodique, dans la flamme extérieure, toutes les combinaisons du manganèse donnent un produit vert bleuâtre (la réaction réussit surtout avec du salpêtre et peu de matière).

Il n'y a que les alcalis et leurs sels qui fondent avec le carbonate sodique en donnant des masses entièrement transparentes et solubles dans l'eau.

II.

Désagrégation et dissolution des substances.

1° Commencer par *pulvériser* la matière et la réduire en poudre impalpable.

2° Examiner si la matière est complètement soluble dans l'eau, ou si elle ne l'est qu'en partie; dans ce dernier cas, une goutte de la liqueur, évaporée sur une lame de platine, laisse une tache très sensible.

Examiner séparément la partie soluble et la partie insoluble.

3° Si la matière est insoluble dans l'eau, employer l'*acide chlorhydrique*, d'abord étendu, puis concentré. Faire attention s'il se dégage du gaz (acide carbonique, par les carbonates; chlore, par les peroxydes et les chromates; sulfure d'hydrogène, par les sulfures).

Examiner séparément la partie dissoute et le résidu insoluble.

4° Si l'acide chlorhydrique est sans effet, employer l'*acide nitrique* ou l'*eau régale*, surtout pour les métaux et les alliages. Beaucoup de sulfures laissent alors du soufre, et donnent de l'acide sulfurique. (Dans le cas

du sulfure de plomb, on a ainsi du sulfate de plomb insoluble ; l'étain et l'antimoine métallique se convertissent par l'acide nitrique, avec dégagement de vapeurs rutilantes, en oxydes insolubles dans cet acide.)

Examiner séparément la partie dissoute et le résidu insoluble.

5° Si les acides sont sans effet, faire fondre la matière au creuset de platine avec quatre fois son poids de *carbonate sodique*, traiter le produit par l'eau, et le résidu lavé par l'acide chlorhydrique.

On traite de cette manière : les sulfates insolubles (à base de baryum, de strontium, de calcium, de plomb) ; la silice et les silicates (on peut aussi les traiter par l'acide fluorhydrique) ; les oxydes d'étain et d'antimoine ; les chlorure, bromure et iodure d'argent, les fluorures insolubles.

Les aluminates naturels peuvent aussi être fondus avec du bisulfate de potasse, le fer chromé avec un mélange de carbonate alcalin et de salpêtre.

Le charbon se transforme avec déflagration, en carbonate alcalin, quand on le fait fondre avec du salpêtre.

Éviter l'emploi des vases en platine pour toutes les substances contenant de l'arsenic, ou un métal très réductible, comme l'antimoine, le plomb, l'étain, le bismuth.

6° La solution étant faite, on la divise en trois parts :

l'une pour la recherche des bases, l'autre pour la recherche des acides, la troisième pour servir de réserve. Cette solution peut être *incolore* ou *colorée*.

Sont colorées : en *bleu*, les solutions des sels de cuivre et de quelques sels de chrome ; en *vert*, les solutions des sels de cuivre, de nickel, de chrome ; en *jaune* ou en *rouge jaunâtre*, suivant la concentration des liquides, les solutions des sels de fer, d'or, de platine, des chromates ; en *cramoisi* ou en *rose*, les solutions de cobalt.

III.

Recherche des bases ou métaux (1).

Aciduler la solution par l'acide chlorhydrique (à moins qu'elle ne soit déjà acide), puis la traiter successivement par le sulfure hydrique, le sulfure ammonique, le carbonate ammonique. Il est important que ces réactifs, du moins les trois derniers, soient toujours ajoutés à la liqueur en léger excès, afin qu'ils précipitent complètement les différentes catégories de métaux pour la séparation desquelles on les emploie. Lorsque l'un ou l'autre de ces quatre réactifs ne produit aucun précipité dans la liqueur, cela indique évidem-

(1) L'élève ne doit jamais se borner aux seules réactions indiquées dans cette marche générale de l'analyse qualitative ; avant de se prononcer sur la présence d'un corps, il doit toujours chercher à confirmer ces réactions, pour chaque acide et chaque base, par celles qui sont indiquées dans la Première Partie.

ment l'absence de toute la catégorie des métaux précipitables par lui.

Voici un aperçu des effets produits par l'emploi successif de ces quatre réactifs :

CHLORURE HYDRIQUE	SULFURE HYDRIQUE		
PRÉCIPITE A L'ÉTAT DE CHLORURES.	PRÉCIPITE DU SOUFRE ET RÉDUIT A UN DEGRÉ D'OXYDATION INFÉRIEUR.	PRÉCIPITE A L'ÉTAT DE SULFURES, DANS UNE SOLUTION ACIDE.	
		SULFURES INSOLU- BLES DANS LE SUL- FURE AMMONIQUE.	SULFURES SOLUBLES DANS LE SULFURE AMMONIQUE.
Plomb , blanc, cri- stallin, soluble dans l'eau bouillante, in- soluble dans l'am- moniaque.	Fer . Les sels ferri- ques se décolorent en passant à l'état de sels ferreux.	Plomb , noir.	Étain . Sels stan- neux, bruns; sels stanniques, jaunes. La solution du sul- fure stanneux dans le sulfure ammoni- que est précipitée par les acides à l'état de sulfure stannique jaune.
Argent , blanc, cail- leboté, soluble dans l'ammonia- que.	Chrome . Les chro- mates, jaunes ou rouges, passent à l'état de sels chro- miques verts.	Argent , noir.	
Mercure (chlorure mercureux), blanc, pulvérulent, deve- nant noir par l'am- moniaque.	Il peut aussi se précipiter du soufre, si la liqueur renfer- me du <i>chlore</i> , du <i>brome</i> ou de l' <i>iode</i> <i>libres</i> , de l' <i>acide</i> <i>sulfureux</i> , de l' <i>aci-</i> <i>de nitreux</i> , de l' <i>aci-</i> <i>de chlorique</i> , <i>hypo-</i> <i>chloreux</i> , <i>bromi-</i> <i>que</i> , etc.	Mercure , noir. Avec peu d'acide sulfhydrique, les sels mercuriques donnent d'abord un précipité blanc, qui devient ensuite brun, puis noir, par un excès d'hydro- gène sulfuré.	Antimoine , oran- gé.
Dans une solution alcaline, l'acide chlorhydrique (ou l'acide nitrique) peut aussi précipiter : la <i>silice</i> , l' <i>acide bori-</i> <i>que</i> , l' <i>acide anti-</i> <i>monique</i> et plu- sieurs <i>oxydes</i> , <i>cya-</i> <i>nures</i> et <i>sulfures</i> solubles dans les al- calis.		Cuivre , noir.	Arsenic , jaune, so- luble dans l'ammo- niac. La précipi- tation se fait surtout à chaud.
		Cadmium , jaune.	Or , brun noir.
		Bismuth , noir.	Platine , noir.
Voy. p. 88, le traite- ment du précipité pro- duit par le chlorure hy- drique.	Voy. p. 90, le traitement du précipité produit par le sulfure hydrique.		

SULFURE AMMONIQUE			CARBONATE AMMONIQUE	
PRÉCIPITE DANS UNE SOLUTION NEUTRE			PRÉCIPITE, EN PRÉSENCE DU CHLORURE AMMONIQUE, DANS UNE SOLUTION NEUTRE.	NE PRÉCIPITE PAS, EN PRÉSENCE DU CHLORURE AMMONIQUE.
A L'ÉTAT DE SULFURES.	A L'ÉTAT D'OXYDES.	A L'ÉTAT DE PHOSPHATES OU D'OXALATES, SI LA LIQUEUR RENFERME CES SELS.		
Nickel , noir; le précipité se dissout en petite quantité dans le sulfure ammonique (à excès d'ammoniaque); il est peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide acétique.	Aluminium , incolore. Chrome , vert. Ces précipités sont solubles dans la potasse.	Magnésium , blanc cristallin (seulement dans le cas des phosphates). Baryum , blanc. Strontium , blanc. Calcium , blanc. Tous ces précipités sont insolubles dans la potasse; les phosphates terreux sont solubles dans l'acide acétique; l'oxalate calcique est insoluble dans l'acide acétique.	Baryum , blanc. Strontium , blanc. Calcium , blanc.	Magnésium . Est précipité par le phosphate sodique. Potassium , Sodium , Ammonium . ne sont pas précipités par le phosphate sodique.
Cobalt , noir; le précipité est peu soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et dans l'acide acétique.				
Fer , noir. Il n'est pas précipité s'il est à l'état de ferrocyanure.				
Zinc , blanc; le précipité est insoluble dans l'acide acétique.		Aluminium , blanc, soluble dans la potasse (seulement dans le cas des phosphates).		
Manganèse , couleur de chair.				
Voy. p. 94, le traitement du précipité produit par le sulfure ammonique.			Voy. p. 100, le traitement du liquide d'où tous les sulfures insolubles sont éliminés.	

PREMIER ET DEUXIÈME GROUPE.

Traitement du précipité produit par le chlorure hydrique.

Recueillir le précipité sur un filtre, mettre à part le liquide filtré pour le traiter ensuite par le sulfure hydrique, laver à l'eau froide le précipité recueilli sur le filtre, réunir les eaux de lavage au liquide filtré. Le précipité peut contenir du *plomb*, du *mercure*, et de l'*argent*.

Plomb. — Traiter le précipité sur le filtre par l'eau bouillante, ajouter de l'acide sulfurique au liquide filtré ; s'il y a du plomb, il se produit ainsi un précipité blanc de sulfate plombique.

[Comme le chlorure plombique n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau froide, on trouve aussi le plomb dans le précipité produit dans le sulfure hydrique. *Voy.* plus bas, p. 91.]

Mercure. — Après avoir lavé le précipité sur le filtre à l'eau bouillante, verser de l'ammoniaque sur ce qui reste dans le filtre ; si ce résidu noircit, il renferme du chlorure mercurieux.

[Si le mercure est contenu dans la matière à l'état de sel mercurique, il ne se précipite pas par l'acide chlorhydrique, mais il se trouve alors dans le précipité formé par le sulfure hydrique.]

Argent. — Si la liqueur ammoniacale, séparée par le filtre, dans le traitement précédent, renferme de l'argent, elle donne, quand on la sursature par l'acide nitrique, un précipité blanc de chlorure d'argent.

Si la matière à examiner est une solution aqueuse,

alcaline aux papiers réactifs, elle peut précipiter par l'acide chlorhydrique et même par l'acide nitrique, les corps suivants maintenus en dissolution par l'ammoniaque, la potasse, les sulfures ou les cyanures alcalins : le *chlorure argentique*, le *sulfate plombique*, les *sulfures des métaux du deuxième groupe* (étain, antimoine, arsenic, or, platine ; dans ce cas l'acide chlorhydrique dégage de l'hydrogène sulfuré), ainsi que le *sulfure mercurique*, des *cyanures* (nickel, argent, etc. ; dans ce cas l'acide chlorhydrique dégage de l'acide cyanhydrique), etc. Faire bouillir la liqueur avec un excès d'acide chlorhydrique, afin de détruire les sulfures et les cyanures doubles, filtrer, traiter la liqueur filtrée par le sulfure hydrique (*Voy.* ci-après, p. 90), et faire fondre le résidu insoluble avec du carbonate sodique (p. 83), pour le redissoudre ensuite et le traiter successivement par les quatre réactifs généraux. Le dégagement de l'hydrogène sulfuré, par l'addition de l'acide chlorhydrique, devient toujours manifeste par l'odeur du gaz et par la coloration brune ou noire d'une bande de papier imprégnée d'acétate de plomb (p. 17). S'il se dégagait en même temps de l'acide cyanhydrique, l'odeur de celui-ci pourrait être masquée par celui du sulfure hydrique ; il faudrait alors, dans un essai spécial, détruire d'abord le sulfure par l'addition du chromate potassique, et ajouter seulement alors l'acide chlorhydrique.

Enfin la solution alcaline peut, par les acides, précipiter de la *silice* (en gelée), de l'*acide borique* (en paillettes), de l'*alumine* (en flocons volumineux), de l'*oxyde*

de zinc (en flocons volumineux), mais un excès d'acide et d'eau fait disparaître ces précipités.

Traitement du précipité produit par le sulfure hydrique.

Bien laver le précipité (recueillir à part le liquide filtré pour le traiter ensuite par le sulfure ammonique, p. 94) et mettre le précipité en digestion avec du sulfure ammonique (s'il renferme du cuivre, avec du sulfure potassique); jeter sur un filtre la partie insoluble A, qui peut contenir tout le premier groupe des métaux, et recueillir à part le liquide filtré B, qui peut renfermer tout le deuxième groupe des métaux.

A. — *Partie insoluble dans le sulfure ammonique.*
Après l'avoir lavée, la traiter à chaud par l'acide nitrique concentré : on a ainsi une partie soluble et une partie insoluble.

PARTIE DISSOUTE DANS L'ACIDE NITRIQUE.	PARTIE INSOLUBLE DANS L'ACIDE NITRIQUE.
1° Ajouter de l'acide sulfurique, qui précipite le Plomb; filtrer. 2° Ajouter de l'acide chlorhydrique, qui précipite l'Argent; filtrer. 3° Sursaturer par l'ammoniaque, qui précipite le Bismuth; filtrer. 4° Sursaturer par l'acide chlorhydrique, puis par le carbonate ammonique; le Cuivre reste en dissolution, le Cadmium se précipite.	Elle peut contenir : du Mercure, à l'état de sulfure noir. Dissoudre dans l'eau régale; du Plomb, à l'état de sulfate blanc. Essayer au chalumeau.

a. — *Partie dissoute dans l'acide nitrique.* Ajouter à la solution de l'acide sulfurique ; s'il se forme un précipité, c'est du plomb.

Plomb. — Précipité blanc de sulfate plombique, soluble dans le tartrate ammonique rendu ammoniacal ; le chromate potassique précipite cette solution en jaune.

Séparer le sulfate de plomb par le filtre, et ajouter au liquide filtré de l'acide chlorhydrique ; s'il se forme un précipité, c'est de l'argent.

Argent. — Précipité blanc, caillebotté de chlorure argentique, soluble dans l'ammoniaque ; la solution est reprecipitée par l'acide nitrique. Si la liqueur primitive a été d'abord traitée par l'acide chlorhydrique, avant de l'être par l'hydrogène sulfuré, elle ne peut plus contenir d'argent.

Séparer le chlorure d'argent par le filtre, et sursaturer le liquide filtré par l'ammoniaque ; s'il se forme un précipité, il est dû au bismuth.

Bismuth. — Précipité blanc d'hydrate bismuthique. La solution du précipité dans très peu d'acide chlorhydrique est troublée par l'eau ; le trouble n'est pas redissous par l'acide tartrique.

Séparer par le filtre le précipité d'hydrate bismuthique ; le liquide filtré peut contenir du cadmium et du cuivre.

Cuivre. — S'il y a ce métal, la liqueur est colorée en bleu, et donne un précipité marron par le ferrocyanure potassique, la liqueur ayant été additionnée d'acide chlorhydrique.

Cadmium. — Si ce métal s'y trouve sans cuivre, la liqueur est incolore et précipite en jaune par le sulfure d'hydrogène; s'il y a du cuivre en même temps que du cadmium, on sursature légèrement par l'acide chlorhydrique, puis par un excès de carbonate ammonique qui précipite le cadmium; ou bien on ajoute un excès de cyanure potassique, puis du sulfure d'hydrogène, qui ne précipite aussi que le cadmium.

b. — *Partie insoluble dans l'acide nitrique.* Elle peut contenir :

Mercure. — A l'état de sulfure, noir, floconneux, se dissolvant aisément dans l'eau régale, et donnant un sublimé de mercure métallique, par la calcination avec le carbonate sodique dans un petit tube. Lorsqu'on obtient cette réaction, il faut essayer la liqueur primitive pour voir si elle contient du sel *mercureux* ou *mercurique*. On y ajoute de l'acide chlorhydrique, qui précipite le chlorure mercureux (noircissant par l'ammoniaque ou la potasse); si la liqueur séparée de ce chlorure par le filtre renferme du sel mercurique, elle précipite, par le chlorure stanneux, du mercure métallique, qu'on reconnaît en le frottant sur une lame de cuivre. Si la liqueur primitive a été d'abord traitée par l'acide chlorhydrique, avant de l'être par l'hydrogène sulfuré, elle ne peut naturellement plus contenir de sel mercureux.

Plomb. — A l'état de sulfate, blanc, pulvérulent, soluble dans le tartrate d'ammoniaque, et donnant un globule métallique par le carbonate sodique, au chalumeau.

Il est à remarquer que le résidu, insoluble dans l'acide nitrique, peut aussi être du *soufre* jaune ou gris, ordinairement aggloméré, et tenant emprisonné un peu de sulfure métallique. •

B. — *Partie soluble dans le sulfure ammonique et contenue dans le liquide filtré.* Précipiter ce liquide par l'acide chlorhydrique dilué, recueillir le précipité sur un filtre et laver. Il peut contenir :

Arsenic. — Ce métal est seul si le précipité est jaune, entièrement volatil, et tout à fait soluble dans l'ammoniaque.

Étain, arsenic et antimoine. — Ces trois métaux peuvent être ensemble si le précipité est jaune ou orangé, et volatil seulement en partie. S'il donne au chalumeau, avec le carbonate sodique ou le cyanure potassique, des grains ductiles, il y a de l'*étain*; si les grains sont cassants, il y a de l'*antimoine*; s'il se développe en même temps une odeur d'ail, il y a de l'*arsenic*.

Dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique en y ajoutant un peu de chlorate potassique, et chauffer avec une lame de zinc; enlever le dépôt noir métallique, et le chauffer avec de l'acide chlorhydrique concentré; si le dépôt renferme de l'*étain*, on obtient ainsi une solution qui précipite en brun par l'hydrogène sulfuré.

Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique peut contenir de l'*antimoine* et de l'*arsenic*; faire les réactions indiquées pour l'anneau métallique qu'on obtient avec

l'appareil de Marsh (p. 45), ou dissoudre le résidu dans l'eau régale, évaporer l'excès d'acide, essayer si le résidu précipite par l'eau, et si le précipité se redissout dans l'acide tartrique; si cette dernière réaction se manifeste, il y a de l'*antimoine*.

Or et platine. — Ces métaux sont contenus dans le précipité, s'il est coloré en brun ou en noir. Dissoudre une portion du précipité dans l'eau régale, chasser l'excès d'acide par l'évaporation, reprendre par l'eau, chercher l'*or* par le chlorure stanneux ou le sulfate ferreux, et le *platine* par une solution de chlorure ammonique. (*Voy.* les réactions de ces métaux, p. 50 et 51.)

TROISIÈME GROUPE.

Traitement du précipité produit par le sulfure ammonique.

Ce précipité est produit par le sulfure ammonique, dans le liquide, séparé par le filtre, du précipité formé par l'hydrogène sulfuré dans la liqueur primitive rendue acide. On jette sur un filtre le précipité produit par le sulfure ammonique, et l'on recueille à part le liquide filtré.

Si ce précipité contient du *nickel*, la liqueur filtrée se colore en brun par suite de la dissolution d'une petite quantité de sulfure de nickel dans le sulfure ammonique. Laver le précipité et le traiter sur le filtre par de l'acide chlorhydrique dilué et chaud. Si ce traitement laisse un résidu noir insoluble, cela peut être du *nickel* et du *cobalt*; examiner au chalumeau pour découvrir le

cobalt; traiter ensuite tout le précipité par de l'acide chlorhydrique concentré, additionné d'acide nitrique (ou de chlorate potassique), et sursaturer par de la potasse caustique.

**A. PARTIE DISSOUE
DANS LA POTASSE.**

Chrome, se précipite par l'ébullition.

Zinc, se précipite dans la liqueur sursaturée par le sulfure hydriq.

Aluminium, se précipite dans la liqueur sursaturée par l'acide chlorhydrique et ensuite par le carbonate ammonique.

B. PARTIE INSOLUBLE DANS LA POTASSE.

Dissoudre dans l'acide chlorhydrique, ajouter du chlorure ammonique et de l'ammoniaque.

a. Restent dissous.

Sursaturer par l'acide acétique, et précipiter par l'hydrogène sulfuré en chauffant.

Se précipitent :

Cobalt. Chalumeau.

Nickel. Chercher par le cyanure potassique.

Manganèse. Chalumeau.

Reste dissous :

b. Se précipitent.

Fer. Découvrir par le ferrocyanure potassique.

Phosphates et Oxalates à base de baryum, strontium, calcium, magnésium.

A. — Partie dissoute dans la potasse. Faire bouillir la solution pendant quelque temps; s'il se forme un précipité, c'est du chrome.

Chrome. — Examiner le précipité au chalumeau,

La séparation du chrome d'avec les métaux du même groupe peut se faire d'une manière complète, en transformant le chrome en chromate par un mélange de carbonate alcalin et de salpêtre (p. 64).

La partie qui reste dissoute dans la potasse, malgré l'ébullition, peut contenir du zinc et de l'alumine. La diviser en deux portions :

Zinc. — Saturer l'une des portions par l'hydrogène sulfuré ; s'il se forme un précipité, c'est du sulfure de zinc.

Aluminium. — Saturer l'autre portion par de l'acide chlorhydrique , puis , par un excès de carbonate ammonique ; s'il se forme un précipité, c'est de l'alumine ; examiner au chalumeau.

L'alumine dissoute par la potasse et précipitée par le carbonate ammonique peut être combinée avec l'*acide phosphorique*. Pour s'assurer de la présence de cet acide, il faut dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, et essayer la solution avec le molybdate ammonique (p. 5). Si l'on ne possède pas ce dernier réactif, suivre l'un des deux procédés suivants : 1° dissoudre le précipité d'alumine dans l'acide chlorhydrique, ajouter assez d'acide tartrique pour qu'en sursaturant ensuite par de l'ammoniaque, il n'y ait pas de précipité, ajouter du sulfate magnésique et du chlorure ammonique ; si l'alumine est phosphatée, il se précipite alors du phosphate ammoniaco-magnésique (Otto). 2° Dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique , saturer la solution presque entièrement par du carbonate sodique , ajouter ensuite un excès de carbonate barytique et de la potasse caustique, et faire bouillir ; toute l'alumine reste en dissolution , tandis que l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate barytique ; dissoudre ce précipité dans l'acide chlorhydrique, précipiter la baryte par l'acide sulfurique, filtrer, et chercher l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée,

à l'aide d'un sel magnésique, du chlorure ammonique et de l'ammoniaque. (Frésenius.)

Dans une solution contenant à la fois de l'alumine ou de l'oxyde chromique et de la magnésie, le sulfure ammonique précipite toujours, avec les autres oxydes, un peu de *magnésie*, sous la forme d'une combinaison gélatineuse, insoluble dans la potasse; opérer la séparation, en dissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique, ajoutant beaucoup de chlorure ammonique, et précipitant par l'ammoniaque. La séparation d'avec le chrome s'effectue le mieux par la calcination avec du carbonate sodique et du salpêtre.

B. — *Partie insoluble dans la potasse.* Laver, dissoudre dans un peu d'acide chlorhydrique, puis ajouter du chlorure ammonique et de l'ammoniaque : on a ainsi une partie qui reste dissoute (*a*) et un précipité (*b*).

a. — Sursaturer légèrement par l'acide acétique la partie dissoute, et précipiter par l'hydrogène sulfuré en chauffant ; il ne se précipite ainsi que du *cobalt* et du *nickel*, la liqueur filtrée retient le manganèse.

Cobalt. — Essayer au chalumeau avec le borax ; le cobalt donne une perle bleue, même en présence d'une grande quantité de nickel.

Nickel. — Dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, ajouter un excès de cyanure potassique, et porter à l'ébullition. Quand tout est dissous, ajouter de l'acide chlorhydrique dilué ; s'il se forme un précipité vert jaunâtre, il est dû au nickel.

[En présence du fer, la potasse ne dissout pas toujours tout le zinc; il peut donc s'en trouver dans le précipité. On sépare le *zinc*, le nickel, le cobalt, le manganèse d'avec le fer (s'il est à l'état de sel ferrique), en faisant bouillir la liqueur *légèrement acide* avec de l'acétate sodique qui précipite tout l'oxyde ferrique.]

Manganèse. — Évaporer le liquide, séparé par le filtre du cobalt et du nickel, et l'essayer au chalumeau avec du carbonate sodique sur la lame de platine (p. 57).

b. — Le précipité formé par l'ammoniaque dans la solution chlorhydrique peut contenir du *fer*, ainsi que des *phosphates à base de baryum, strontium, calcium, magnésium* ou des *oxalates* à mêmes bases, moins le magnésium. Laver ce précipité, en dissoudre une partie dans l'acide chlorhydrique, et faire plusieurs parts de la solution.

Fer. — Essayer par le ferrocyanure potassique (p. 67) la solution du précipité dans l'acide chlorhydrique, pour obtenir le bleu de Prusse. Pour savoir à quel degré d'oxydation se trouve le fer dans la matière, faire sur la liqueur primitive les réactions indiquées plus haut (p. 65 et 66).

Lorsque la matière renferme un ferrocyanure, le fer n'est pas précipité par le sulfure ammonique; on ne trouve alors ce métal que dans le liquide contenant les alcalis (métaux du cinquième groupe), en détruisant le cyanure par la calcination, et redissolvant, dans l'acide chlorhydrique, la partie du résidu insoluble dans l'eau.

Phosphates. — S'il n'y a pas de fer en présence,

découvrir l'acide phosphorique au moyen du molybdate ammonique (p. 5); ou bien y ajouter un excès d'acétate sodique, et une goutte de chlorure ferrique qui produit des flocons blanc jaunâtre, s'il y a de l'acide phosphorique; dans ce cas, ajouter à la solution assez de chlorure ferrique pour qu'elle se colore en rouge par l'acétate ferrique produit, faire bouillir, recueillir sur le filtre le phosphate ferrique et chercher les terres dans la liqueur filtrée par le carbonate ammonique. (*Voy.* plus bas, p. 100.)

Lorsqu'on veut simplement mettre l'acide phosphorique en évidence, on peut précipiter la solution chlorhydrique par l'acide sulfurique, et chercher l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée, par un sel magnésien et du chlorure ammonique; dans le cas de la chaux et de la strontiane, il faut ajouter de l'alcool pour précipiter tout le sulfate. — Ce procédé n'est pas applicable au phosphate magnésique. Il faut, pour décomposer ce sel, opérer ainsi : mettre en digestion, dans la solution chlorhydrique de ce sel, un excès de carbonate barytique qui précipite toute la magnésie; filtrer et précipiter par l'acide sulfurique l'excédant de baryte; filtrer de nouveau, et chercher l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée, par un sel magnésien et le chlorure ammonique.

S'il y a en même temps du fer, chercher l'acide phosphorique, par la simple addition de l'acétate sodique; ou bien précipiter toute la solution chlorhydrique par le sulfure ammonique, laver le précipité,

le délayer avec le filtre dans l'eau, y faire passer un courant de gaz sulfureux pour dissoudre tout le fer (à l'état d'hyposulfite), et laisser à l'état insoluble les phosphates (et les oxalates terreux); traiter ensuite ceux-ci comme précédemment.

On peut aussi dissoudre les phosphates terreux dans l'acide nitrique, y ajouter de l'étain métallique qui, en s'oxydant ainsi, fixe tout l'acide phosphorique; évaporer à siccité, reprendre par l'eau, séparer par le filtre le phosphate stannique insoluble, et traiter le liquide filtré par le carbonate ammonique pour y chercher les terres. (*Voy. ci-après.*)

Oxalates. — Dessécher la portion du précipité qui n'a pas été dissoute dans l'acide chlorhydrique, et la calciner modérément; si, après la calcination, il fait effervescence avec l'acide chlorhydrique, c'est un oxalate. Le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, et le traiter par le carbonate ammonique. (*Voy. ci-après.*)

QUATRIÈME ET CINQUIÈME GROUPE.

Traitement du liquide d'où tous les sulfures insolubles sont éliminés.

Après avoir séparé par le filtre les sulfures précipités par le sulfure ammonique, acidifier la liqueur par l'acide chlorhydrique et porter à l'ébullition pour chasser tout l'hydrogène sulfuré; neutraliser par l'ammoniaque et précipiter par le carbonate ammonique, qui précipite les métaux du quatrième groupe A, moins la magnésie, qu'on cherche ensuite, ainsi que les alcalis, dans la liqueur filtrée B.

A. — *Précipité produit par le carbonate ammonique.*

Dissoudre le précipité dans peu d'acide chlorhydrique, et diviser la solution en quatre parts : 1° ajouter à l'une une solution de sulfate calcique ; 2° neutraliser l'autre par l'ammoniaque et y verser une solution de chromate strontique ; 3° évaporer la troisième à siccité, mettre le résidu en digestion avec de l'alcool concentré, et enflammer l'alcool en agitant avec une baguette ; 4° précipiter la quatrième par un excès d'acide sulfurique dilué, sursaturer par l'ammoniaque le liquide filtré, et ajouter de l'oxalate d'ammoniaque. Voici comment se comportent les solutions de *baryum*, de *strontium* et de *calcium*, chacun de ces métaux se trouvant seul ; lorsqu'ils se trouvent ensemble, on les trouve aisément, en comparant entre elles les réactions suivantes.

Baryum. — Si la liqueur précipite immédiatement par le sulfate calcique (1°), et que, neutralisée par l'ammoniaque, elle précipite immédiatement par une solution de chromate strontique (2°) ; si l'alcool ne dissout pas de chlorure (3°), et qu'après la précipitation de la liqueur par l'acide sulfurique, elle ne précipite plus par l'oxalate d'ammoniaque (4°).

Strontium. — Si la liqueur ne précipite par le sulfate calcique qu'au bout d'un certain temps (1°), et qu'elle ne précipite pas par le chromate strontique (2°) ; si l'alcool dissout du chlorure, colorant en cramoisi la flamme de l'alcool (3°), et qu'après la précipitation de la liqueur par l'acide sulfurique, elle ne précipite plus par l'oxalate d'ammoniaque (4°).

Comme on pourrait confondre la flamme de la strontiane avec celle de la chaux, il est bon de s'assurer que la solution alcoolique du chlorure, évaporée pour l'expulsion de tout l'alcool et reprise par l'eau, précipite par le sulfate calcique, mais ne précipite point par le chromate strontique.

Au chalumeau, le sulfate strontique peut être distingué du sulfate barytique de la manière suivante : faire fondre, sur le fil de platine, dans la flamme extérieure, un peu de carbonate sodique, avec une trace de suroxyde manganique, et dissoudre ensuite dans la perle autant de sulfate qu'elle en peut dissoudre. Avec le sel barytique, elle conserve sa couleur verte ou bleue, par suite de la formation de manganate barytique ; mais, avec le sel strontique, il ne se forme pas de manganate, et la perle devient, par le refroidissement, d'un gris foncé, et même brune ou brun verdâtre. (Chapman.)

Calcium. — Si la liqueur ne précipite ni par le sulfate calcique (1°), ni par le chromate strontique (2°) ; si l'alcool dissout un chlorure colorant la flamme de l'alcool en rouge jaunâtre (3°), et que l'oxalate ammonique précipite encore après l'acide sulfurique (4°).

B. — *Liquide séparé, par le filtre, du précipité produit par le carbonate ammonique.*

Évaporer à siccité, sur la lame de platine, une portion du liquide séparé par le filtre du précipité des carbonates ; si, après la calcination, il n'y a point de

résidu, il n'est pas besoin d'aller plus loin. S'il y a un résidu, diviser le liquide en deux portions, chercher dans l'une la magnésie, dans l'autre les alcalis fixes.

Magnesium. — Ajouter, à la première portion, du phosphate de soude et de l'ammoniaque; s'il y a de la magnésie, il se produit un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

Opérer sur la seconde portion de la manière suivante :

Potassium et sodium. — *a. S'il n'y a pas en même temps de la magnésie.* Évaporer à siccité l'autre portion, la calciner légèrement pour chasser les sels ammoniacaux, et essayer le résidu au chalumeau sur le fil de platine. S'il n'y a que de la *potasse*, la coloration est violette; s'il y a aussi de la *soude*, la coloration est jaune. Chercher la potasse avec le chlorure platinique ou l'acide tartrique dans la solution très concentrée du résidu.

b. S'il y a en même temps de la magnésie. Évaporer à siccité, et chasser les sels ammoniacaux par une légère calcination, reprendre le résidu par l'eau, faire bouillir avec un léger excès d'eau de baryte, filtrer, enlever l'excès de baryte par du carbonate d'ammoniaque ou par l'acide sulfurique dilué, filtrer de nouveau, évaporer à siccité, et traiter suivant *a*.

Ammonium. — L'ammoniaque ne peut pas se découvrir dans les liqueurs employées aux traitements précédents; il faut prendre pour cela la liqueur primitive, et y chercher l'ammoniaque en y mettant de la chaux

caustique. Le gaz qui se dégage alors, colore en bleu le tournesol rouge, et donne des vapeurs à l'approche d'une baguette humectée d'acide chlorhydrique.

Si la matière à examiner renferme du *ferrocyanure potassique*, le fer n'est précipité ni par le sulfure ni par le carbonate ammoniques, et se trouve finalement dans la liqueur contenant les métaux du cinquième groupe. On le reconnaît en ce que le résidu brunit par la calcination; calciner ce résidu assez longtemps pour détruire le cyanure de fer, reprendre par l'eau pour dissoudre les alcalis, et dissoudre dans l'acide chlorhydrique le résidu de carbure et d'oxyde ferriques. (Voy. les réactions des sels ferriques, p. 66.)

IV.

Recherche des acides ou des genres salins.

On découvre déjà certains acides par les essais préliminaires (p. 77), notamment les *nitrate*s, *chlorate*s, *arsénite*s, *arséniate*s, *sulfate*s, *sulfure*s; dans la recherche des métaux (p. 86), on trouve aussi les *chromate*s, *arsénite*s, *arséniate*s, *phosphate*s, etc.

La présence de certaines bases peut exclure celle de certains acides. Si, par exemple, on a découvert du baryum dans une matière soluble dans l'eau ou dans les acides, cette matière ne peut pas contenir de sulfate; si l'on y a trouvé de l'argent, elle ne peut pas contenir de chlorure, etc.

Lorsqu'on a affaire à une matière soluble dans l'eau, il faut examiner si la solution rougit ou bleuit le tournesol.

Certaines solutions neutres ou alcalines sont précipitées par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique : la *silice* précipite à l'état gélatineux, surtout par la concentration ; l'*acide borique* se dépose en paillettes blanches, seulement dans les liquides concentrés. Quelques *oxydes* et *sulfures*, solubles dans la potasse, quelques *cyanures* et *chlorures* dissous par le cyanure potassique, se précipitent aussi par les acides.

Lorsqu'on dissout la matière à analyser dans les acides, il faut faire attention s'il se dégage de l'acide *carbonique* ou *sulphydrique*.

Faire plusieurs parts de la matière, et faire les essais suivants en consultant en même temps les réactions indiquées dans la Première Partie.

PREMIER GROUPE.

Genres salins dont les solutions neutres précipitent par le chlorure de baryum.

Sulfates.—Ajouter du chlorure ou du nitrate barytique à la solution de la matière ; si le précipité est insoluble dans l'acide nitrique étendu, c'est du sulfate. Dans les essais préliminaires, on reconnaît aussi les sulfates à la masse hépatique qu'ils produisent sur le charbon avec le carbonate sodique.

Phosphates.—Si le précipité produit par le chlorure ou le nitrate barytique se dissout en partie ou en totalité

dans l'acide nitrique, la matière peut contenir du phosphate.

Lorsque la solution de la matière est acide, il faut d'abord la neutraliser par l'ammoniaque avant d'y ajouter le sel barytique; si cette neutralisation occasionne la formation d'un précipité, séparer celui-ci par le filtre, et ajouter le sel barytique au liquide filtré. Recueillir le précipité barytique sur un filtre, et, après l'avoir lavé, y verser de l'acide chlorhydrique dilué pour dissoudre le phosphate, et séparer par le filtre, s'il y a lieu, le sulfate barytique insoluble; chercher ensuite l'acide phosphorique dans la solution filtrée au moyen du chlorure ferrique et de l'acétate sodique. Confirmer cette réaction par le sulfate de magnésie et l'ammoniaque, dans la liqueur qui ne contient plus que la potasse et la soude (p. 103).

Si la matière renferme des phosphates à base d'alumine, de baryum, calcium, strontium, magnésium, on trouve déjà l'acide phosphorique dans la recherche des bases (p. 96 et 98).

Borates. — Ajouter à la matière primitive, avant de la dissoudre, de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool; chauffer légèrement, et enflammer l'alcool. Coloration verte s'il y a des borates.

Chromates. — Ils se reconnaissent à la coloration jaune ou rouge des sels. On les découvre déjà dans la recherche des bases, l'hydrogène sulfuré transformant l'acide chromique en oxyde chromique dont la solution est verte (p. 86).

Arsénites et arséniates. — Ils se découvrent déjà dans la recherche des bases (p. 93); on les distingue en faisant sur la liqueur primitive les réactions avec le nitrate d'argent et le sulfate de cuivre (p. 8).

Fluorures. — Mélanger avec de l'acide sulfurique concentré la matière primitive non dissoute; s'il y a des fluorures, il se dégage de l'acide fluorhydrique qui attaque le verre.

Carbonates. — Le précipité produit par le chlorure barytique se dissout avec effervescence dans l'acide nitrique. Cette même effervescence se manifeste quand on dissout la matière primitive dans un acide.

Oxalates. — Aciduler la solution de la matière, dans le cas où il y aurait des carbonates; la neutraliser par l'ammoniaque, puis précipiter par le chlorure de calcium; laver le précipité (soluble dans l'acide nitrique, insoluble dans l'acide acétique), le sécher et le calciner modérément. Après la calcination, il produit une effervescence par les acides, s'il a été d'abord de l'oxalate.

On peut aussi, avant la calcination, chauffer le précipité avec de l'acide sulfurique concentré; il dégage alors de l'acide carbonique qui s'absorbe par la potasse, et de l'oxyde de carbone qui brûle avec une flamme bleue.

Lorsque la matière renferme un oxalate terreux, la présence de l'acide oxalique se découvre déjà dans la recherche des bases (p. 100).

Silicates. — La silice se découvre déjà par l'addition de l'acide chlorhydrique à la matière à examiner; elle se sépare alors à l'état de gelée, surtout par la concentra-

tion. Il n'y a que les silicates avec excès d'alcali qui soient solubles dans l'eau. Ceux qu'on a fait fondre avec un carbonate alcalin (p. 15) séparent la silice en gelée par l'addition de l'acide chlorhydrique.

DEUXIÈME GROUPE.

Genres salins dont les solutions ne précipitent pas par le chlorure de baryum, mais qui sont précipitées par le nitrate d'argent.

Sulfures. — On reconnaît plusieurs d'entre eux au dégagement de l'hydrogène sulfuré (qui brunit une bande de papier imbibée d'acétate de plomb), lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique dilué.

Les essais préliminaires au chalumeau indiquent aussi plusieurs sulfures par l'odeur sulfureuse.

Lorsqu'on traite les sulfures par l'acide nitrique ou l'eau régale, on les convertit en sulfates avec dégagement de vapeurs rutilantes, souvent avec dépôt de soufre. (Essayer le dépôt au chalumeau).

Chlorures, bromures, iodures. — Acidifier la liqueur par l'acide nitrique (si elle renfermait du sulfure, il faudrait détruire celui-ci par l'ébullition avec l'acide nitrique); ajouter du nitrate d'argent; s'il se forme un précipité blanc, caillebotté, complètement soluble dans l'ammoniaque, c'est du *chlorure*.

Si le précipité est jaune et peu soluble dans l'ammoniaque, il peut contenir du *bromure* ou de l'*iodure*. Découvrir le brome par l'eau chlorée et l'éther, l'iode par l'eau chlorée et l'empois d'amidon (p. 21).

Pour voir s'il y a du chlorure en même temps que du bromure et de l'iodure, traiter le précipité argentique par de l'ammoniaque faible, filtrer et précipiter le chlorure de la solution ammoniacale par de l'acide nitrique.

Cyanures. — Traiter la matière primitive par l'acide sulfurique concentré, et voir s'il se dégage de l'acide cyanhydrique.

Soumettre à la calcination le précipité formé par le nitrate d'argent dans la solution acide de la matière, et voir s'il dégage du cyanogène, brûlant avec une flamme pourpre.

Découvrir les cyanures alcalins par le sulfate ferroso-ferrique (p. 22).

Acétates. — Chauffer la matière avec de l'acide sulfurique dilué pour en dégager l'acide acétique, reconnaissable à l'odeur ; mettre le produit distillé en digestion avec un excès de litharge, et voir s'il se produit du sous-acétate de plomb soluble, ramenant au bleu le tournesol rougi par les acides.

Ajouter à la solution de la matière du chlorure ferrique qui la colore en rouge foncé, et donne un précipité brun rougeâtre par une longue ébullition.

TROISIÈME GROUPE.

Genres salins dont les solutions ne précipitent ni par le chlorure de baryum ni par le nitrate d'argent.

Nitrates et chlorates. — Ils sont déjà accusés, dans les essais préliminaires, par la déflagration sur le char-

bon. Confirmer la présence des *nitrates* par le sulfate de fer et l'acide sulfurique (p. 25), et celle des *chlorates* par leur transformation en chlorure sous l'influence de la chaleur.

V.

Analyse des mélanges gazeux.

On peut, pour les besoins de l'analyse, diviser les gaz en deux groupes, suivant qu'on peut ou non les absorber par une dissolution de potasse, ainsi que l'indique le tableau suivant :

PREMIER GROUPE.

GAZ NON ABSORBABLES PAR UNE DISSOLUTION DE POTASSE.

Gaz non inflammables..	A. <i>Entretien la combustion :</i>
	Oxygène. Protoxyde d'azote.
	B. <i>Empêchant la combustion :</i>
	Bioxyde d'azote. Azote.
Gaz inflammables..	A. <i>Précipitant l'eau de chaux après la combustion.</i>
	Oxyde de carbone. Gaz des marais. Gaz oléfiant.
	B. <i>Ne précipitant pas l'eau de chaux après la combustion.</i>
	Hydrogène. Hydrogène phosphoré. Hydrogène arsénié. Hydrogène antimoné.

DEUXIÈME GROUPE.

GAZ ABSORBABLES PAR UNE DISSOLUTION DE POTASSE.

	A. <i>Ne fumant pas à l'air.</i>
Gaz non inflammables..	Gaz ammoniac.
	Gaz sulfureux.
	Gaz carbonique.
	Chlore.
	B. <i>Fumant à l'air.</i>
Gaz non inflammables..	Gaz chlorhydrique.
	Gaz bromhydrique.
	Gaz iodhydrique.
	Gaz fluosilicique.
	Gaz chloroborique.
	Gaz fluoborique.
Gaz inflammables..	Gaz sulfhydrique.
	Cyanogène.
	Gaz cyanhydrique.

Parmi les gaz énumérés dans le tableau précédent, il en est qui ne peuvent pas se trouver ensemble, parce qu'ils se combinent ou qu'ils se décomposent mutuellement. Ainsi l'oxygène est incompatible avec le bioxyde d'azote; le chlore est incompatible avec le cyanogène, le gaz sulfureux humide, l'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote, les carbures d'hydrogène, l'ammoniaque, l'hydrogène, l'hydrogène phosphoré, arsénié ou antimonié, l'acide bromhydrique ou iodhydrique; l'ammoniaque est incompatible avec tous les gaz acides; le cyanogène est incompatible avec l'hydrogène sulfuré, le chlore et l'ammoniaque.

On recueille le mélange gazeux qu'il s'agit d'analyser sur le mercure, dans de petites éprouvettes ou dans de

petits tubes qu'on puisse fermer avec le pouce, et d'une longueur double de celle des tubes ordinaires à réactions.

Si le mélange ne contient que des gaz du premier groupe non absorbables par la potasse, on peut fort bien le recueillir sur l'eau. Parmi ceux du deuxième groupe, l'acide sulfhydrique, le cyanogène et l'acide carbonique peuvent aussi, à la rigueur, se recueillir sur ce liquide; toutefois, comme ils sont un peu solubles dans l'eau, on en perd toujours si l'on ne les recueille pas sur le mercure.

PREMIER GROUPE.

Gaz non absorbables par une dissolution de potasse.

Séparer les gaz du deuxième groupe en les absorbant par une dissolution de potasse, et faire les expériences suivantes sur la partie non absorbable :

1° Plonger dans le gaz une allumette brûlante, pour voir si sa combustion est activée (*oxygène et protoxyde d'azote*), si elle s'éteint (*azote et bioxyde d'azote*), ou si le mélange s'enflamme (*oxyde de carbone, gaz des marais, gaz oléfiant, hydrogène, hydrogène phosphoré, arsénié ou antimonié*).

2° Dans le cas où le gaz est inflammable, observer de quelle couleur est la flamme (*hydrogène, bleuâtre, pâle, peu éclairante; oxyde de carbone, bleue; gaz oléfiant, blanc jaunâtre, très éclairante; gaz des marais, bleuâtre, peu éclairante*). Si le gaz produit une explosion par

l'approche de l'allumette enflammée, cela indique la présence de l'*oxygène* et de l'*hydrogène*, ou de l'*oxygène* et d'un gaz *hydrogéné*.

3° Observer si le gaz, en brûlant, répand des fumées blanches (*hydrogène phosphoré*, flamme très vive et très éclairante, avec fumées blanches et épaisses d'acide phosphorique; *hydrogène arsénié*, flamme jaune livide, bordée de bleu, avec fumées blanches d'acide arsénieux, en même temps qu'il se développe une odeur alliagée, et qu'il se dépose sur les parois du tube un précipité brun marron; *hydrogène antimonié*, flamme bordée de bleu, avec fumées blanches d'oxyde antimonique, et dépôt noir sur les parois du tube).

4° Observer si le gaz, après la combustion, trouble l'eau de chaux, par suite de la production de l'acide carbonique (*oxyde de carbone*, gaz des marais, gaz oléfiant).

5° Observer si le gaz devient rutilant par l'introduction de l'air : présence du *bioxyde d'azote*.

S'il ne devient pas rutilant, observer si cet effet se produit par l'introduction du bioxyde d'azote : présence de l'*oxygène*.

6° Agiter le gaz avec une solution de *nitrate d'argent*, pour voir s'il se produit un précipité noir (*hydrogène phosphoré*, *arsénié* ou *phosphoré*).

7° Agiter le gaz avec une solution de chlorure mercurique. *Hydrogène phosphoré*, précipité jaune; *hydrogène arsénié*, précipité jaune brunâtre; *hydrogène antimonié*, précipité blanc.

8° Mélanger le gaz (sur l'eau) avec son volume de chlore. S'il est absorbé, à la lumière diffuse, en produisant de l'acide chlorhydrique, et sans qu'il trouble ensuite l'eau de chaux, il renferme de l'*hydrogène* libre ; s'il produit (avec un peu moins de son volume de chlore) des gouttelettes huileuses qui nagent sur l'eau, et communiquent à l'eau une odeur éthérée, il contient du *gaz oléfiant* ; s'il donne avec le chlore humide, au soleil, de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique troublant l'eau de chaux, il peut renfermer du *gaz des marais* ou de l'*oxyde de carbone*.

9° Introduire dans le mélange gazeux une solution de chlorure cuivreux (ou de sulfate cuivreux) dans l'ammoniaque : l'*oxygène* et l'*oxyde de carbone* l'absorbent, le premier en bleuissant la solution.

Voici les caractères distinctifs des gaz du premier groupe :

Gaz non inflammables entretenant la combustion.

Oxygène. — Il est inodore et sans saveur, rallume avec vivacité une allumette présentant encore quelques points d'ignition, rend le bioxyde d'azote rutilant ; il est absorbé par le phosphore, par les sulfures alcalins, par une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, et par une solution ammoniacale de sulfite cuivreux.

Protoxyde d'azote. — Il est légèrement odorant et d'une saveur sucrée ; rallume une allumette présentant quelques points d'ignition, mais avec moins de vivacité

que l'oxygène, et ne rend pas le bioxyde d'azote rutilant. Chauffé au rouge dans une cloche courbe, avec du potassium ou du sulfure de baryum, il laisse un résidu d'azote dont le volume est égal à celui du protoxyde employé.

Gaz non inflammables empêchant la combustion.

Bioxyde d'azote. — Il est incolore et devient rutilant au contact de l'air ou de l'oxygène pur, en se transformant en vapeurs hyponitriques dont l'odeur est suffocante. Il est absorbé par les sels ferreux, et leur communique une couleur brune ou noire.

Azote. — Il est incolore, insoluble dans l'eau, l'alcool et les dissolutions des sels ferreux ; il éteint les corps en combustion, ne rougit pas le tournesol, et ne trouble pas l'eau de chaux.

Gaz inflammables troublant l'eau de chaux après la combustion.

Oxyde de carbone. — Il est incolore, inodore, presque insoluble dans l'eau ; il brûle avec une belle flamme bleue, est absorbé par une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, est absorbé à une température élevée par le potassium, et donne avec le chlore humide de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique.

Gaz des marais. — Il est incolore et inodore, brûle avec une flamme bleuâtre, peu éclairante, n'est pas absorbé par l'acide sulfurique fumant, et donne par le chlore humide, au soleil, de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique.

Gaz oléfiant. — Il est incolore et d'une odeur désagréable, brûle avec une flamme blanc jaunâtre très éclairante, et donne avec le chlore un liquide huileux, d'une odeur éthérée (liqueur des Hollandais). Il est absorbé par l'acide sulfurique fumant.

Gaz inflammables ne troublant pas l'eau de chaux après la combustion.

Hydrogène. — Il est inodore (les substances étrangères lui donnent ordinairement une légère odeur), insoluble dans l'eau, et brûle avec une flamme bleuâtre, pâle, peu éclairante. Il produit de l'acide chlorhydrique sans acide carbonique, lorsqu'on le mêle à la lumière diffuse avec son volume de chlore.

Hydrogène phosphoré. — Il est incolore et d'une odeur alliacée ; il est inflammable, et brûle, par l'approche d'un corps en combustion, avec une flamme très vive et très éclairante, en répandant des fumées épaisses d'acide phosphorique, sans odeur ; il brûle aussi au contact du chlore gazeux. Quand on y fait entrer quelques gouttes d'acide nitrique, il devient spontanément inflammable à l'air ; agité avec de l'acide chlorhydrique fumant, il perd cette propriété en déposant un peu de phosphure d'hydrogène solide, de couleur jaune. Il précipite le nitrate d'argent en noir, et le chlorure mercurique en jaune.

Hydrogène arsénié. — Il est très vénéneux, incolore, d'une odeur nauséabonde, fort repoussante ; il brûle avec une flamme livide bleuâtre, en répandant une

odeur d'ail et des fumées d'acide arsénieux. Il précipite le nitrate d'argent en noir, et le chlorure mercurique en jaune brun. La chaleur rouge le décompose en gaz hydrogène et en arsenic métallique. (*Voy.* p. 47, l'appareil de Marsh.)

Hydrogène antimoné. — Il est incolore, d'une odeur nauséabonde, et brûle avec une flamme bleuâtre sans répandre d'odeur, mais en donnant des fumées d'oxyde d'antimoine. Il précipite le nitrate d'argent en noir, et le chlorure mercurique en blanc. La chaleur rouge le décompose en gaz hydrogène et en antimoine métallique. (*Voy.* aussi p. 45.)

DEUXIÈME GROUPE.

Gaz absorbables par une dissolution de potasse.

L'analyse qualitative des gaz de ce groupe peut s'effectuer sur la solution potassique par laquelle on les a absorbés ; car, à part l'ammoniaque, ils donnent avec elle des sels qu'on reconnaît à l'aide des réactions indiquées dans la Première Partie. Quelquefois, cependant, il est plus facile de reconnaître par des réactions spéciales certains d'entre les gaz du deuxième groupe, recueillis sur le mercure. Le chlore est le seul d'entre les gaz cités qui soit coloré.

Voici par quelles expériences on découvre les gaz du deuxième groupe :

1° Laisser échapper un peu de gaz dans l'air pour voir s'il répand des fumées acides. (*Gaz chlorhydrique,*

bromhydrique, iodhydrique, fluosilicique, chloroborique, fluoborique. Ces gaz se dissolvent promptement dans l'eau.

2° Dans le cas où il y a des fumées, introduire dans le mélange quelques bulles de chlore, pour voir s'il y a coloration (*gaz bromhydrique et iodhydrique*).

3° Dans le cas où il n'y a pas de fumées acides, introduire dans le gaz du papier de tournesol humecté, pour voir s'il rougit (*gaz sulfhydrique, cyanhydrique, sulfureux ou carbonique*); si le papier ne rougit pas, y introduire un papier rouge pour voir s'il bleuit (*ammoniacque*).

4° Essayer si le gaz est combustible (*hydrogène sulfuré*, brûlant avec une flamme bleue et répandant une odeur sulfureuse; *gaz cyanhydrique*, brûlant avec une flamme bleuâtre, et donnant du gaz carbonique qui trouble l'eau de chaux; *cyanogène*, brûlant avec une flamme pourpre, et précipitant l'eau de chaux après la combustion).

5° Agiter le gaz avec l'eau de chaux, après avoir fait absorber par l'eau seule les autres gaz acides; s'il y a un trouble, *gaz carbonique*.

6° Agiter le gaz avec une solution d'acétate de plomb; le *gaz sulfhydrique* précipite en noir.

7° Introduire dans le gaz une baguette de verre enduite de suroxyde de plomb puce humide : le *gaz sulfureux* est absorbé.

Voici les caractères distinctifs des gaz du deuxième groupe :

Gaz non inflammables ne fumant pas à l'air.

Gaz ammoniac. — Il est incolore, d'une odeur forte et suffocante; il présente des réactions alcalines très prononcées avec le tournesol et le curcuma, répand d'épaisses fumées par le contact de l'acide chlorhydrique, et est absorbé par l'eau en quantité considérable.

Gaz sulfureux. — Il est incolore, et a l'odeur forte et piquante du soufre en combustion. Il est fort soluble dans l'eau; la solution, traitée par le chlore ou l'acide nitrique, donne de l'acide sulfurique, reconnaissable par les sels barytiques. Mêlée avec de l'acide chlorhydrique, elle donne, avec le zinc, du gaz hydrogène et du gaz sulfhydrique, qui noircit les sels de plomb. Il est absorbé par le suroxyde de plomb puce, avec lequel il donne du sulfate plombique.

Gaz carbonique. — Il est incolore, rougit légèrement le tournesol et éteint les corps en combustion. Il précipite l'eau de chaux en blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans un excès d'acide carbonique.

Chlore. — Il est jaune verdâtre et d'une odeur suffocante. L'eau en dissout environ trois fois son volume à la température ordinaire. Il détruit entièrement les couleurs végétales et les blanchit. Il se dissout entièrement dans la potasse, même après avoir été chauffé. La solution donne, avec les sels d'argent, la réaction des chlorures (p. 48); toutefois, une certaine quantité d'argent reste dans la liqueur sans être précipitée. L'arsenic et l'antimoine en poudre fine brûlent dans le gaz avec ignition.

Gaz non inflammables fumant à l'air. Ils sont extrêmement acides et fort solubles dans l'eau.

Gaz chlorhydrique. — Il est incolore ; sa dissolution donne les réactions caractéristiques des chlorures, surtout avec des sels d'argent (p. 18). Le gaz n'est pas coloré quand on y introduit un peu de chlore.

Gaz bromhydrique. — Il est incolore ; sa dissolution donne les réactions des bromures, surtout avec les sels d'argent (p. 19). Lorsqu'on introduit du chlore dans le gaz, celui-ci se décompose en acide chlorhydrique et en vapeurs rouges de brome.

Gaz iodhydrique. — Il est incolore ; sa dissolution donne les réactions des iodures, surtout avec les sels d'argent (p. 20). Lorsqu'on introduit du chlore dans le gaz, celui-ci se décompose en acide chlorhydrique et en vapeurs violettes d'iode, qui bleussent l'empois d'amidon.

Gaz fluosilicique. — Il est incolore et donne, avec l'eau qui l'absorbe, un dépôt de silice gélatineuse et une dissolution d'acide fluosilicique, qui précipite en blanc cristallin le chlorure barytique.

Gaz fluoborique. — Il est incolore et le plus fumant de tous les gaz ; il noircit et carbonise le papier. L'eau qui l'absorbe le décompose en acide fluorhydrique et en acide borique, qui se dépose en paillettes, si l'on emploie peu d'eau. (*Voy.* les réactions des borates, p. 6.)

Gaz chloroborique. — Il est incolore et donne une solution renfermant de l'acide chlorhydrique et de l'acide borique.

Gaz inflammables.

Gaz sulfhydrique. — Il est incolore et d'une odeur fétide d'œufs pourris; il brûle avec une flamme bleue, en répandant une odeur sulfureuse et en produisant ordinairement un dépôt de soufre. Il noircit l'argent et précipite en noir les sels de plomb. Le chlore et l'acide sulfureux humide le décomposent en produisant un dépôt de soufre.

Cyanogène. — Il est incolore et d'une odeur pénétrante particulière qui affecte les yeux; il brûle avec une flamme pourpre, et précipite l'eau de chaux après cette combustion; il n'est presque pas absorbé par l'oxyde de mercure. En se dissolvant dans la potasse, il la colore en jaune, puis en brun noir; il se comporte de même avec une solution d'ammoniaque; les solutions renferment du cyanure. L'eau en dissout un peu plus de quatre fois son volume, et en prend l'odeur caractéristique.

Gaz cyanhydrique. — Il est excessivement vénéneux, et cause des vertiges quand on le respire en très petite quantité; il présente une odeur d'amandes amères, est absorbé par l'oxyde de mercure rouge humide, et se dissout dans la potasse sans la noircir, en donnant du cyanure. (*Voy. les réactions des cyanures, p. 21.*)

TROISIÈME PARTIE.

ANALYSE QUANTITATIVE.

Cette partie contient les principales méthodes de dosage et de séparation pour l'analyse quantitative des acides et des bases. La plupart des corps se dosent sous la forme sous laquelle ils se rencontrent dans la nature, cette forme étant la plus stable, et se prêtant le mieux aux manipulations. Ainsi le fer se dose à l'état d'oxyde ferrique; le soufre, à l'état de soufre ou de sulfate barytique; l'argent, à l'état d'argent métallique ou de chlorure, etc.

I.

Dosage et séparation des acides.

PREMIER GROUPE.

Genres salins dont les solutions neutres précipitent par le chlorure de baryum.

Sulfates. — L'acide sulfurique se dose toujours à l'état de *sulfate barytique* (SO_3, BaO). Acidifier fortement la liqueur par l'acide chlorhydrique, ajouter un excès de chlorure barytique, recueillir le précipité sur un filtre, laver et calciner.

La complète insolubilité du sulfate barytique dans les acides étendus rend facile la séparation de l'acide sulfurique d'avec les acides du même groupe.

Lorsque les sulfates sont insolubles, on les rend solubles en les faisant fondre avec du carbonate alcalin.

Phosphates. — L'acide phosphorique se dose :

1° A l'état de *pyrophosphate magnésique* ($\text{PO}_5, 2\text{MgO}$) ; verser dans la liqueur un mélange de sulfate ou de chlorure magnésique, de chlorure ammonique et d'ammoniaque caustique, laisser reposer le précipité, laver à l'eau ammoniacale, sécher et calciner.

Ce procédé de dosage, le meilleur pour l'acide phosphorique, n'est directement applicable qu'aux phosphates ordinaires ; les pyrophosphates et les métaphosphates exigent qu'on les transforme d'abord en phosphates, par la fusion avec un mélange d'équivalents égaux de carbonate sodique et de carbonate potassique, ou par la digestion avec de l'acide sulfurique concentré.

2° A l'état de *phosphate plombique* ; lorsqu'on a de l'acide phosphorique libre dans une liqueur, évaporer cet acide sur un poids connu de litharge, dessécher, calciner et déterminer l'augmentation de poids (PO_5) de la litharge.

3° A l'état de *phosphate ferrique* ; dissoudre dans l'acide nitrique un poids connu de fer pur, verser cette solution dans le liquide phosphorique, précipiter par un excès d'ammoniaque, chauffer, recueillir le précipité sur un filtre, laver et calciner ; sachant combien le poids connu de fer donne d'oxyde ferrique, on déduit de l'excédant de poids la quantité de l'acide phosphorique (PO_5) (Ber-

thier). Cette méthode ne donne pas des résultats bien exacts, parce qu'il reste toujours un peu de fer en dissolution, et que le précipité, lavé à l'eau froide et surtout à l'eau ammoniacale, finit toujours par se dissoudre en petite quantité. Il est plus avantageux de modifier le procédé en suivant la même marche que pour l'acide arsénique (p. 129).

4° A l'état de *phosphate stannique* ; évaporer le phosphate avec de l'acide nitrique et un poids connu d'étain pur, dessécher, laver, filtrer et calciner le résidu. Sachant combien l'étain doit donner d'oxyde, on déduit de l'excédant de poids le poids de l'acide phosphorique. (A. Reynoso.)

Il faut, pour réussir par ce procédé, prendre une quantité d'étain suffisante, et de l'acide nitrique assez concentré (1).

Séparation de l'acide phosphorique d'avec l'acide sulfurique.

Acidifier la liqueur, précipiter par le chlorure barytique, séparer par le filtre le précipité de sulfate, enlever de la liqueur filtrée, au moyen de l'acide sulfurique, l'excédant du sel barytique, filtrer de nouveau, et précipiter l'acide phosphorique à l'état de sel ammoniacomagnésien.

(1) Ce procédé paraît d'un emploi avantageux pour la séparation de l'acide phosphorique de la plupart des phosphates insolubles dans l'eau ; toutefois, quelques essais faits dans mon laboratoire avec le phosphate d'alumine n'ont pas donné des résultats satisfaisants.

Séparation de l'acide phosphorique d'avec les métaux des premier et deuxième groupes.

Par l'hydrogène sulfuré.

Séparation de l'acide phosphorique d'avec les métaux du troisième groupe.

Par le sulfure ammonique qui précipite ces métaux, ou par la fusion avec du carbonate sodique qui les transforme en oxydes insolubles et en phosphate alcalin soluble, qui s'extraît par l'eau chaude.

Ces procédés ne sont pas applicables à la séparation de l'acide phosphorique d'avec l'*alumine*. (Voy. p. 96, les méthodes employées dans ce dernier cas.)

Séparation de l'acide phosphorique d'avec les métaux du quatrième groupe, ou d'avec les terres alcalines.

Dissoudre les phosphates dans l'acide chlorhydrique et précipiter par l'acide sulfurique la *baryte*, la *strontiane*, la *chaux*; les deux dernières bases exigent l'addition de l'alcool à cause de la légère solubilité, dans l'eau, de leurs sulfates.

Ce procédé n'est pas applicable à la *magnésie*. (Voy. p. 99, la manière dont on la sépare.)

Séparation de l'acide phosphorique d'avec les bases en général.

M. H. Rose recommande la méthode suivante : Dissoudre le phosphate dans l'acide nitrique, mettre dans la solution un léger excès de mercure métallique, évaporer à siccité au bain marie; reprendre par un peu d'eau, et évaporer de nouveau jusqu'à ce que la masse desséchée ne sente plus l'acide nitrique; délayer le ré-

sidu dans l'eau chaude, et le recueillir sur un filtre; la liqueur filtrée renferme toutes les bases, et le résidu contient tout l'acide phosphorique; mêler le résidu avec un mélange d'équivalents égaux de carbonate sodique et de carbonate potassique, faire fondre, reprendre par l'eau chaude, sursaturer par l'acide chlorhydrique, et précipiter l'acide phosphorique à l'état de sel ammoniaco-magnésien.

Ce procédé est d'une exécution fort délicate et exige beaucoup de précaution.

Borates. — L'acide borique se dose en général *par différence*. (Voy. les caractères de l'acide borique, page 6.)

Dans quelques cas, le procédé suivant peut s'employer : peser un certain poids de carbonate de soude fondu, l'ajouter à la solution contenant l'acide borique, évaporer, faire fondre, et déterminer par l'acide sulfurique la quantité d'acide carbonique contenue dans la masse fondue; la différence sur la quantité contenue dans le carbonate sodique employé représente l'acide carbonique (CO_2) déplacé par l'acide borique (BO_3).

Séparation de l'acide borique d'avec les métaux des premier, deuxième, troisième et quatrième groupes.

Par le sulfure hydrique ou ammonique, ou par la fusion avec le carbonate sodique.

Séparation de l'acide borique d'avec les métaux du cinquième groupe, ou d'avec les alcalis.

1° Délayer la matière en poudre dans l'acide fluor-

hydrique, laisser en digestion quelque temps, ajouter avec précaution de l'acide sulfurique concentré, chauffer assez fort pour expulser l'excédant d'acide sulfurique; tout l'acide borique se dégage à l'état de gaz fluoborique (BF_3), tandis que les bases restent à l'état de sulfates.

2° Délayer la matière dans l'acide sulfurique concentré, y verser un peu d'alcool fort, chauffer légèrement et enflammer l'alcool; renouveler l'alcool après qu'il est éteint, enflammer de nouveau, et répéter ce traitement tant que la flamme de l'alcool est colorée en vert; tout l'acide borique s'en va ainsi; peser les bases restantes à l'état de sulfates.

Chromates. — L'acide chromique se dose (1) :

1° A l'état d'*oxyde chromique* (Cr_2O_3); faire cette désoxydation en chauffant la liqueur avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, ou en faisant passer du sulfure hydrique dans la liqueur additionnée d'acide chlorhydrique, ou enfin en la chauffant doucement avec de l'acide sulfureux; précipiter ensuite par l'ammoniaque.

2° A l'état de *chromate plombique* (CrO_3, PbO); verser dans la liqueur un excès d'acétate sodique, acidifier légèrement par l'acide acétique, précipiter par l'acétate de plomb neutre, recueillir le précipité sur un filtre pesé.

(1) Voyez aussi plus bas, au troisième groupe des métaux, CHROME.

Lorsque le chromate est insoluble dans l'eau, on le fait fondre avec du carbonate alcalin, et l'on extrait le chromate alcalin par l'eau. On peut aussi dissoudre dans l'acide chlorhydrique les chromates insolubles dans l'eau, et précipiter les bases par l'ammoniaque.

Arsénites et arséniates. — L'arsenic se dose :

1° A l'état d'*arséniate plombique*. Lorsqu'on a une solution aqueuse d'acide arsénique, évaporer le liquide sur une quantité pesée de litharge, calciner modérément, et déterminer l'augmentation de poids (AsO_5) de la litharge; lorsqu'on a une solution d'acide arsénieux, l'oxyder d'abord en l'évaporant à sec avec de l'eau régale.

2° A l'état de *sulfure arsénieux* (AsS_3); mettre la solution de l'arsénite, dans un flacon bouché, avec de l'acide chlorhydrique; la saturer par le sulfure hydrique; boucher, laisser reposer dans un lieu chaud; recueillir le sulfure d'arsenic sur un filtre pesé, et sécher au bain marie. Si la liqueur renferme de l'arséniate, la faire bouillir préalablement avec de l'acide sulfureux, pour la réduire à l'état d'arsénite. Si l'hydrogène sulfuré précipite en même temps du soufre (dans le cas d'un sel ferrique ou d'un chromate), déterminer le soufre contenu dans le précipité, après l'avoir pesé, en l'oxydant par l'acide nitrique fumant, et dosant l'acide sulfurique ainsi formé.

3° A l'état d'*arséniate ammoniaco-magnésien* (AsO_5 , 2MgO , $\text{NH}_4\text{O} + 12 \text{ aq.}$); transformer l'arsenic en acide

arsénique (par l'eau régale ou par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate potassique), sursaturer par l'ammoniaque, ajouter une solution de sulfate magnésique mêlée d'assez de chlorure ammonique pour n'être plus précipitée par l'ammoniaque; laisser déposer le précipité pendant quelques heures, laver à l'eau ammoniacale, recueillir sur un filtre taré, et sécher dans le vide (il contient alors 12 aq.), ou à 100 degrés (ce qui en réduit l'eau de cristallisation à 1 aq.).

4° A l'état d'*arséniate ferrique*; dissoudre dans l'acide nitrique un poids connu de fer pur, verser cette solution dans la liqueur contenant l'acide arsénique, et précipiter par un excès d'ammoniaque, recueillir le précipité sur un filtre, laver et calciner. Sachant combien d'oxyde de fer donne le fer employé, on déduit de l'excédant de poids (AsO_5) la quantité de l'acide arsénique (Berthier). Cette méthode n'est pas très rigoureuse, soit à cause d'une légère solubilité de l'arséniate ferrique dans les dernières eaux de lavage, soit à cause de la perte d'arsenic que peut éprouver, dans la calcination, le précipité incomplètement lavé et contenant encore du sel d'ammoniaque. Aussi vaut-il mieux, après avoir ajouté la solution du nitrate ferrique, saturer incomplètement par l'ammoniaque, mettre la liqueur en digestion à froid avec du carbonate barytique, laver le précipité à l'eau froide, calciner modérément et peser; redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, précipiter la baryte par l'acide sulfurique dilué, peser le précipité de sulfate barytique, calculer le poids de

carbonate barytique qui y correspond, et déduire ce poids du premier précipité, ce qui donne le poids de l'arséniate ferrique (de Kobell).

Pour les besoins de l'analyse, on dissout dans l'acide chlorhydrique ou dans l'eau régale les arsénites et les arséniates qui ne se dissolvent pas dans l'eau; quelquefois on est obligé de les faire fondre avec du carbonate sodique et du nitre. Toutes les combinaisons arsenicales, dissoutes à chaud dans l'eau régale, ne contiennent que de l'acide arsénique. Il faut éviter, dans le traitement par l'eau régale, de chauffer trop la matière, afin qu'il ne se volatilise pas d'arsenic à l'état de chlorure.

Détermination d'un mélange d'acide arsénieux et d'acide arsénique : doser d'abord, sur une portion pesée, la totalité de l'arsenic, en réduisant l'acide arsénique par l'acide sulfureux, et précipitant ensuite par l'hydrogène sulfuré; puis, sur une autre portion pesée qu'on a colorée par un peu d'indigo, oxyder l'acide arsénieux par une solution titrée de chlorure de chaux.

Séparation de l'arsenic d'avec d'autres métaux. (Voy. plus bas, au deuxième groupe des métaux, ARSENIC.) On peut séparer l'acide arsénique d'avec la plupart des oxydes à l'aide du mercure et de l'acide nitrique, par le même procédé que l'acide phosphorique (p. 125).

Fluorures. — L'acide fluorhydrique se dose :

1° *Par différence* ; chauffer la substance en poudre avec de l'acide sulfurique concentré pour expulser

l'acide fluorhydrique (HF), et peser le résidu de sulfate après l'avoir calciné.

2° A l'état de *fluorure calcique* (CaF); chauffer la liqueur, sursaturée d'ammoniaque, avec un excès de chlorure calcique, laver le précipité à l'eau chaude et avec un peu d'acide acétique étendu (pour enlever le carbonate), dessécher et calciner.

Carbonates. — On pèse l'acide carbonique *directement* (CO²), en l'expulsant des carbonates soit par la calcination, soit par l'acide sulfurique, et en le faisant absorber par une lessive de potasse d'un poids connu.

On peut aussi le doser *par perte*, en l'expulsant de sa combinaison par un acide.

Lorsqu'on a une solution aqueuse d'acide carbonique, on la précipite par une solution ammoniacale de chlorure de calcium, on lave le précipité (CO², CaO) à l'abri de l'air avec de l'eau ammoniacale, et on le calcine au rouge faible.

Oxalates. — L'acide oxalique se dose :

1° A l'état de *carbonate calcique* (CO², CaO); précipiter la solution de l'oxalate par un excès d'acétate calcique, ou par du chlorure calcique additionné d'acétate sodique, jeter le précipité sur un filtre, laver à l'eau chaude, dessécher et calciner au rouge faible.

2° A l'état d'*acide carbonique* (CO²); brûler l'oxalate avec de l'oxyde de cuivre dans un appareil pour l'ana-

lyse organique, et recueillir l'acide carbonique dans un appareil à boules de Liebig.

3° A l'état d'*or métallique*; faire bouillir l'oxalate avec un excès d'une solution de chlorure aurico-sodique et recueillir l'or précipité. (Au correspond à $3C^2O^3$.)

Silicates. — Pour doser la silice (SiO), on la transforme en sa modification insoluble, en évaporant à siccité les liqueurs qui la tiennent en dissolution, reprenant par de l'acide chlorhydrique et de l'eau, lavant et calcinant. Beaucoup de silicates s'attaquent par l'acide chlorhydrique bouillant (p. 15); cependant la plupart exigent, pour devenir solubles, qu'on les fonde d'abord avec trois ou quatre fois leur poids de carbonate sodique.

Dosage des alcalis dans les silicates :

1° Délayer le silicate en poudre fine dans l'eau, et y diriger du gaz fluorhydrique qui enlève toute la silice à l'état de gaz fluosilicique.

2° Les calciner avec du carbonate ou avec de l'hydrate de baryte, et reprendre par l'acide chlorhydrique.

3° Les mêler intimement avec cinq fois leur poids de fluorure calcique, chauffer le mélange avec de l'acide sulfurique concentré en remuant constamment, chauffer au rouge pour chasser l'excédant d'acide sulfurique, reprendre par l'eau, et séparer le sulfate calcique par le filtre.

Séparation de la silice d'avec le fluor : délayer le silicate dans un petit ballon avec de l'acide sulfurique

concentré, fermer le ballon avec un bouchon qui porte un tube rempli de chlorure de calcium, peser tout le système, chauffer, et déterminer la perte de poids quand il ne se dégage plus de gaz fluosilicique (SiF_4).

DEUXIÈME GROUPE.

Genres salins dont les solutions ne précipitent pas par le chlorure de baryum, mais qui sont précipitées par le nitrate d'argent.

On peut séparer tous les acides de ce groupe, à part l'acide acétique, d'avec ceux du premier groupe, en acidulant la solution par l'acide nitrique et précipitant par le nitrate d'argent. L'*acide sulfurique* peut se séparer d'avec les acides du deuxième groupe, au moyen du nitrate barytique; l'*acide phosphorique*, au moyen du nitrate magnésique, en présence de l'ammoniaque et du nitrate ammonique; l'*acide oxalique*, au moyen du nitrate calcique.

Sulfures. — Le soufre des sulfures se dose :

1° A l'état de *sulfate barytique* (p. 122), après avoir converti le soufre en acide sulfurique, en l'oxydant soit avec l'acide nitrique fumant, soit avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate potassique, soit enfin, par voie sèche, avec un mélange de carbonate sodique et de salpêtre (ou mieux de chlorate potassique).

2° A l'état de *soufre*; recueillir sur un filtre taré le soufre qui se sépare quelquefois dans le traitement des sulfures par l'acide nitrique non fumant.

Lorsque les sulfures sont formés par des métaux dont les chlorures ne sont pas volatils, on peut les décomposer en y faisant passer à chaud un courant de chlore, et peser le résidu de chlorure.

Chlorures. — Le chlore des chlorures se dose :

1° A l'état de *chlorure argentique* (AgCl) ; aciduler la solution par l'acide nitrique, précipiter par le nitrate argentique, agiter, recueillir le précipité sur un filtre, sécher et calciner.

2° *Par différence*, en chauffant le chlorure, par exemple, celui d'argent ou de plomb dans un courant de gaz hydrogène, et pesant le résidu de métal. On peut aussi faire fondre le chlorure argentique avec trois parties de carbonate sodico-potassique, et reprendre la masse par l'eau qui ne dissout que le chlorure alcalin. Le chlorure mercurieux cède tout son chlore à la potasse caustique chaude.

Lorsqu'il y a du *chlore libre* dans un liquide, on le transforme en chlorure, en y versant un excès d'ammoniaque.

On peut doser le chlore libre :

1° En cherchant combien de *chlorure mercurieux* insoluble il transforme en chlorure mercurique soluble.

2° En oxydant une solution titrée d'*acide arsénieux*, colorée par quelques gouttes de sulfate d'indigo.

3° En transformant en sulfate ferrique un poids donné de *sulfate ferreux*.

Bromures. — Le brome se dose à l'état de *bro-*

mure argentique (AgBr). Les bromures s'analysent comme les chlorures.

Séparation du brome d'avec le chlore.

1° Précipiter les deux corps à l'état de sels d'argent, peser exactement le précipité calciné, prendre un certain poids de ce mélange de chlorure et de bromure, le faire fondre dans un tube pendant qu'on y fait passer du chlore, et peser de nouveau le résidu de chlorure. (Voy. plus bas, au CALCUL DES ANALYSES, *Analyses indirectes.*)

2° Précipiter les deux corps à l'état de sels d'argent, laver et bien sécher le précipité, le traiter par l'acide sulfurique et du zinc métallique, verser un excès d'eau de baryte dans la liqueur qu'on obtient ainsi (acide sulfurique mélangé avec du chlorure et du bromure zinciques), séparer le précipité par le filtre, évaporer à siccité la liqueur filtrée, et reprendre par l'alcool absolu qui ne dissout que le bromure barytique.

Iodures. — L'iode se dose :

1° A l'état d'*iodure argentique* (AgI) ; neutraliser d'abord la liqueur par l'acide nitrique, ajouter un excès de nitrate d'argent, acidifier la liqueur par l'acide nitrique après la précipitation de l'iodure d'argent, sécher et calciner.

2° A l'état d'*iodure palladeux* (PdI) ; verser du chlorure palladeux dans la solution, laisser reposer le précipité pendant quelques heures, le recueillir sur un filtre pesé, laver à l'eau chaude, puis par l'alcool, sé-

cher entre 70 et 80 degrés (ou dans le vide sur l'acide sulfurique), jusqu'à ce qu'il ne change plus de poids.

Lorsque les iodures sont insolubles, on les fait bouillir avec de la potasse ; ils donnent ainsi tout l'iode à l'état d'iodure alcalin soluble.

Lorsque l'iode est libre, on le dissout par la potasse caustique, et l'on procède comme précédemment.

Séparation de l'iode d'avec le chlore et le brome.

1° Par le nitrate palladeux qui ne précipite que l'iode, le chlore et le brome restant dans la dissolution, d'où on les précipite par les sels d'argent.

2° La séparation de l'iode d'avec le chlore peut aussi se faire, en précipitant les deux corps à l'état de sels d'argent, déterminant le poids du mélange de chlorure et d'iodure argentiques, décomposant à chaud ce mélange par un courant de chlore, et pesant le résidu de chlorure d'argent. (Voy. plus bas, *Analyses indirectes*.)

Cyanures. — Le cyanogène se dose :

1° A l'état de *cyanure argentique* (AgC^2N) ; verser dans la liqueur un excès de nitrate argentique, puis de l'acide nitrique, de manière à la rendre acide, chauffer légèrement, recueillir le précipité sur un filtre, peser, sécher au bain marie.

Le cyanure de mercure n'est pas précipité par le nitrate d'argent ; précipiter le mercure par l'hydrogène sulfuré, et brûler une autre portion du sel par l'oxyde de cuivre.

Pour doser avec le nitrate d'argent le cyanogène des

cyanures insolubles dans l'eau, il faut les dissoudre dans l'acide nitrique.

2° A l'état d'*acide carbonique* (CO_2) et d'*azote*, en brûlant le cyanure avec de l'oxyde de cuivre, d'après le procédé d'analyse organique.

Séparation du cyanogène d'avec les métaux des premier, deuxième et troisième groupes. Calciner les cyanures et déterminer le résidu de métal ou d'oxyde; dans le cas des cyanures doubles, renfermant un métal alcalin (par exemple, ferrocyanure potassique), décomposer la combinaison en l'évaporant avec de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique fumant, ou de l'eau régale; évaporer l'excédant d'acide, et calciner ensuite.

Acétates. — L'acide acétique se dose :

1° *Par différence*, en calcinant les acétates et pesant l'oxyde ou le métal restant.

2° A l'état d'*acide carbonique et d'eau*, par la combustion avec l'oxyde de cuivre.

TROISIÈME GROUPE.

Genres salins dont les solutions ne précipitent ni par le chlorure de baryum, ni par le nitrate d'argent.

Nitrates. — L'acide nitrique se dose :

1° A l'état d'*azote* (N correspond à NO_5); calciner le nitrate dans un tube, faire passer la vapeur sur du cuivre métallique, et recueillir l'azote gazeux d'après le procédé d'analyse organique.

2° *Par différence* ; calciner le nitrate et déterminer le poids de l'oxyde restant ; dans le cas d'un nitrate à base d'un métal du quatrième et cinquième groupe, le décomposer par l'acide sulfurique, et déterminer le poids du sulfate restant.

Chlorates. — L'acide chlorique se dose à l'état de *chlorure d'argent* (AgCl correspond à ClO^5) ; verser dans la liqueur une solution d'acide sulfureux, jusqu'à ce qu'elle conserve l'odeur de cet acide, abandonner le mélange dans un flacon bouché, y verser assez de bichromate potassique pour enlever l'odeur de l'acide sulfureux, acidifier par l'acide nitrique, et ajouter du nitrate d'argent. (*Voy.* p. 134, CHLORURES.)

Pour séparer l'acide chlorique d'avec les bases, on calcine le chlorate, et l'on a ainsi un résidu de chlorure (chlorates à base d'alcali, de plomb, d'argent) ou d'oxyde (chlorate aluminique).

Détermination d'un mélange de chlorure et de chlorate ; précipiter un certain poids du mélange par le nitrate argentique, déterminer le chlorure d'argent obtenu ; puis calciner un autre poids du mélange, précipiter par le nitrate argentique, et déterminer de nouveau le poids du chlorure d'argent.

II.

Dosage et séparation des bases ou des métaux,

PREMIER GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par le sulfure d'hydrogène, et dont les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins.

Les métaux de ce groupe peuvent aisément se séparer des métaux des troisième, quatrième et cinquième groupes par l'hydrogène sulfuré, dans une liqueur acide; et, comme les sulfures des métaux du premier groupe sont insolubles dans les sulfures alcalins, ceux-ci servent à en séparer les métaux du deuxième groupe, dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins. (Le sulfure cuivrique est un peu soluble dans le sulfure ammonique, mais tout à fait insoluble dans le sulfure potassique.)

Plomb. — Il se dose :

1° A l'état d'*oxyde plombique* (PbO) ; verser dans la solution du carbonate (ou de l'oxalate ammonique) avec un peu d'ammoniaque caustique, jeter le précipité sur un filtre, laver, sécher et calciner au rouge. Le nitrate et le carbonate plombiques laissent de l'oxyde par la simple calcination.

2° A l'état de *sulfate plombique* (SO_3, PbO) ; précipiter la solution par un excès d'acide sulfurique, laisser dé-

poser, jeter le précipité sur un filtre, laver avec de l'eau aiguisée d'un peu d'acide sulfurique dilué, puis avec de l'alcool ; sécher et chauffer au rouge. Lorsque la liqueur contient des sels ammoniacaux, la précipitation du sulfate plombique n'est pas bien complète. Dans certains cas, on peut évaporer l'acide sulfurique sur la matière sèche, chasser l'excédant d'acide et chauffer au rouge.

3° A l'état de mélange de *plomb métallique* et d'*oxyde plombique*. Ce dosage s'applique aux sels de plomb organiques. Calciner très doucement la matière, peser le résidu de plomb métallique et d'oxyde, y verser de l'acide acétique qui dissout l'oxyde, enlever la solution avec une pipette, laver de même avec de l'eau, sécher et peser le résidu de plomb métallique. On peut s'épargner une pesée en oxydant le mélange de plomb et d'oxyde avec du nitrate d'ammoniaque, de manière à n'avoir plus pour résidu que de l'oxyde.

4° A l'état de *sulfure plombique* (PbS) ; précipiter la liqueur par l'hydrogène sulfuré ou le sulfure ammonique, recueillir le précipité sur un filtre taré, et le sécher au bain marie.

Argent. — Il se dose :

1° A l'état de *chlorure argentique* (AgCl) ; aciduler la solution par l'acide nitrique, précipiter par l'acide chlorhydrique dilué, laisser déposer, sécher et calciner le précipité.

2° A l'état de *sulfure argentique* (AgS) ; précipiter la

solution par le sulfure hydrique ou ammonique, recueillir le précipité sur un filtre taré, et le sécher au bain marie.

3° A l'état de *cyanure argentique* (AgC_2N) ; ajouter à la solution un excès de cyanure potassique, de manière à redissoudre le précipité ; ajouter un léger excès d'acide nitrique, chauffer doucement, jeter le précipité sur un filtre taré, et sécher au bain marie.

4° A l'état d'*argent métallique*. L'oxyde, le carbonate et les sels d'argent organiques donnent de l'argent métallique par la simple calcination ; le chlorure d'argent laisse du métal, quand on le fait fondre dans un courant de gaz hydrogène.

Séparation de l'argent d'avec le plomb : 1° Précipiter la solution par de l'acide chlorhydrique assez dilué pour qu'il ne précipite plus les sels de plomb ; recueillir le chlorure d'argent sur un filtre et le laver à l'eau bouillante.

2° Étendre d'eau la solution, y verser un léger excès de carbonate sodique, puis du cyanure potassique, et chauffer de manière à redissoudre tout l'argent ; séparer le carbonate de plomb par le filtre, ajouter à la liqueur filtrée de l'acide nitrique qui précipite du cyanure argentique.

Mercure. — Il se dose :

1° A l'état de *mercure métallique* ; mélanger la matière sèche avec du carbonate de soude effleuri et de la chaux caustique, l'introduire dans un tube de verre

fermé par un bout, effiler et courber l'autre bout à la lampe en forme de réservoir; chauffer le mélange au rouge, de manière à condenser le mercure dans le réservoir; détacher celui-ci par un coup de chalumeau, le peser plein, puis vide.

On peut aussi évaporer la solution mercurielle dans un ballon, avec de l'acide chlorhydrique, de manière à chasser tout acide nitrique, puis ajouter du chlorure stanneux, faire bouillir quelques instants, laisser déposer les globules métalliques; laver par décantation avec une pipette, d'abord avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure.

2° A l'état de *sulfure mercurique* (HgS); précipiter la solution du sel mercurique par le sulfure hydrique ou ammonique, recueillir le précipité sur un filtre taré, et sécher au bain-marie.

Quand le liquide renferme de l'acide nitrique, saturer en partie par la potasse, ajouter un excès de cyanure potassique, et précipiter ensuite par le sulfure.

3° A l'état de *chlorure mercureux* (Hg^2Cl). Dissoudre la matière dans l'eau régale, ajouter à la solution de la potasse, de manière à ne pas la saturer tout à fait; y verser une solution de formiate sodique ou potassique; abandonner pendant quelques jours à 50 ou 60 degrés, recueillir le précipité sur un filtre taré, laver et sécher à une douce chaleur. Si la liqueur renferme tout le mercure à l'état de sel mercureux, on peut la précipiter directement par du chlorure sodique; mais il faut éviter, dans ce cas, la présence de l'acide nitrique libre, qui

pourrait faire passer une partie du chlorure mercurieux à l'état de sel mercurique soluble.

Détermination d'un mélange de sel mercurieux et de sel mercurique ; précipiter la solution par le chlorure sodique, séparer par le filtre le précipité de chlorure mercurieux, et précipiter par l'hydrogène sulfuré le liquide filtré contenant le sel mercurique.

Séparation du mercure d'avec le plomb : 1° Comme celle de l'argent d'avec le plomb, par le carbonate sodique et le cyanure potassique (p. 141) ; précipiter le mercure dans la liqueur filtrée par le sulfure hydrique.

2° Par l'acide sulfurique qui ne précipite que le plomb.

Séparation du mercure d'avec l'argent : transformer le mercure en sel mercurique par l'acide nitrique, et précipiter l'argent à l'état de chlorure.

Cadmium. — Il se dose :

1° A l'état d'*oxyde cadmique* (CdO) ; précipiter par le carbonate potassique et calciner le précipité au rouge.

2° A l'état de *sulfure cadmique* (CdS) ; précipiter par le sulfure hydrique ou ammonique, recueillir le précipité sur un filtre taré, et sécher au bain marie.

Séparation du cadmium d'avec le plomb : 1° Par l'acide sulfurique qui ne précipite que le plomb.

2° Par le cyanure potassique, comme la séparation de l'argent d'avec le plomb (p. 141).

Séparation du cadmium d'avec l'argent : Par l'acide chlorhydrique, qui ne précipite que l'argent.

Cuivre. — Il se dose :

1° A l'état d'*oxyde cuivrique* (CuO) ; étendre d'eau la solution, chauffer dans une capsule presque à l'ébullition, ajouter une solution étendue de potasse caustique, chauffer pendant quelques minutes à une température voisine de l'ébullition, recueillir le précipité sur un filtre, laver à l'eau chaude, sécher et calciner.

Lorsque le cuivre a été précipité à l'état de sulfure, laver le précipité à l'eau additionnée d'hydrogène sulfuré et le dissoudre dans l'eau régale.

Les sels de cuivre organiques donnent par la calcination un mélange de cuivre métallique et d'oxyde, qu'on transforme entièrement en oxyde par l'acide nitrique et une nouvelle calcination.

2° A l'état de *cuivre métallique* ; sursaturer par l'ammoniaque la solution cuivrique, verser la solution dans un flacon à large goulot qui puisse se fermer hermétiquement, étendre d'eau bouillante de manière à remplir tout le flacon, y placer une lame de cuivre pur d'un poids connu, et fermer le flacon ; abandonner le tout jusqu'à décoloration complète du liquide, retirer la lame de cuivre, laver rapidement, sécher et peser. La perte de poids éprouvée par la lame est égale au poids du cuivre contenu dans la matière (Levol).

3° Par une solution titrée de *sulfure sodique* ; dissoudre la matière dans un acide, sursaturer par l'ammoniaque, et précipiter par une solution titrée de sulfure de sodium, contenue dans une burette graduée, jusqu'au moment où la liqueur bleue se décolore. Cette

méthode est applicable lors même que la solution de la matière renferme du fer (à l'état de sel ferrique), du cadmium, du plomb, de l'étain ou de l'antimoine, mais elle ne peut pas s'employer si la solution contient du cobalt, du nickel, du mercure ou de l'argent (Pelouze).

Séparation du cuivre d'avec le plomb : 1° Par le cyanure potassique, comme la séparation de l'argent d'avec le plomb.

2° Par l'acide sulfurique qui ne précipite que du plomb.

Séparation du cuivre d'avec l'argent : Par l'acide chlorhydrique, qui ne précipite que l'argent.

Séparation du cuivre d'avec le cadmium : Neutraliser la solution par la potasse, y verser du cyanure potassique, de manière à redissoudre le précipité, y faire passer un excès d'hydrogène sulfuré, chauffer la solution pour chasser l'excès de gaz, ajouter encore un peu de cyanure potassique; tout le cuivre reste dissous, tandis que la totalité du cyanure cadmique se précipite.

Bismuth. — Il se dose à l'état d'oxyde bismuthique (BiO^3); étendre d'eau la solution, y verser un excès de carbonate ammonique, chauffer presque à l'ébullition, filtrer, laver et calciner au rouge. Le nitrate et le carbonate donnent de l'oxyde par une simple calcination.

Lorsqu'on a besoin de précipiter d'abord le bismuth à l'état de sulfure, étendre la solution d'eau aiguisée d'acide acétique (pour éviter la précipitation du sel ba-

sique), traiter la liqueur par l'hydrogène sulfuré, laver et redissoudre le précipité dans l'acide nitrique.

Séparation du bismuth d'avec le plomb : 1° Par l'acide sulfurique.

2° En transformant les deux métaux en sulfures, et faisant passer à chaud sur le mélange un courant de chlore, de manière à volatiliser le chlorure de bismuth.

Séparation du bismuth d'avec l'argent : Par l'acide chlorhydrique.

Séparation du bismuth d'avec le mercure : Par le cyanure potassique, comme la séparation de l'argent d'avec le plomb (p. 141); le bismuth reste à l'état de carbonate insoluble.

Séparation du bismuth d'avec le cadmium : Par le cyanure potassique, comme la séparation du bismuth d'avec le mercure.

Séparation du bismuth d'avec le cuivre : 1° Par le cyanure potassique, comme la séparation du bismuth d'avec le mercure.

2° Par la calcination des sulfures dans un courant de chlore, de manière à volatiliser le chlorure bismuthique.

3° Par l'ammoniaque en excès, qui redissout le cuivre et précipite tout le bismuth.

DEUXIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides précipitent par le sulfure d'hydrogène, et dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins.

Les métaux de ce groupe peuvent être séparés des métaux des troisième, quatrième et cinquième groupes, à l'aide de l'hydrogène sulfuré, les solutions étant acides. (Lorsque le zinc se trouve en présence de l'acide arsénique, l'hydrogène sulfuré précipite toujours du zinc dans la solution acide; il faut, pour l'éviter, réduire d'abord l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux par l'acide sulfureux, et précipiter ensuite par l'hydrogène sulfuré.)

La solubilité des sulfures des métaux du deuxième groupe, dans les sulfures alcalins, permet de séparer de ces métaux ceux du premier groupe qui y sont insolubles; on se sert, en général, du sulfure ammonique pour effectuer cette dissolution. (Lorsque le précipité de sulfures renferme du sulfure stanneux, il est nécessaire pour le dissoudre, que le sulfure ammonique contienne un excès de soufre; si le précipité contient du cuivre, il faut substituer le sulfure potassique au sulfure ammonique, qui dissoudrait un peu de sulfure cuivrique: cette substitution ne peut pas se faire lorsque le précipité contient du sulfure mercurique, qui est soluble dans le sulfure potassique.)

Étain. — Il se dose à l'état d'*oxyde stannique* (SnO^2);

ajouter un excès d'acide nitrique à la solution ; évaporer à siccité, laver et calciner au rouge le résidu. Lorsque la liqueur contient de l'acide chlorhydrique, il faut évaporer avec assez d'acide nitrique pour chasser tout l'acide chlorhydrique.

L'étain métallique est insoluble dans l'acide nitrique, mais il se dissout entièrement dans l'eau régale. Si l'on a précipité l'étain à l'état de sulfure, on dessèche ce précipité, et on le calcine dans une capsule de porcelaine pour le faire passer à l'état d'oxyde stannique.

Détermination d'un mélange de sel stanneux et de sel stannique : Peser deux portions du mélange, doser dans l'une tout l'étain, faire tomber goutte à goutte dans l'autre une solution étendue et chaude de chlorure mercurique aiguillée d'acide chlorhydrique, et recueillir sur un filtre taré le précipité de chlorure mercurieux.

Séparation de l'étain d'avec les métaux des premier et troisième groupes dans les alliages : Par l'acide nitrique, qui dissout tous ces métaux et laisse l'étain à l'état d'oxyde insoluble.

Antimoine. — Il se dose :

1° A l'état de *sulfure antimonieux* (SbS^3) ; verser dans la solution un peu d'acide tartrique, étendre d'eau, y faire passer un courant d'hydrogène sulfuré, abandonner le précipité dans le liquide à un endroit chaud, et le recueillir sur un filtre taré. Si la solution de la matière renferme de l'acide antimonique, la composition du sulfure précipité n'est pas fixe, et il faut alors en dé-

terminer le soufre, en oxydant le sulfure par l'eau régale, et déterminant le poids de l'acide sulfurique formé.

2° A l'état d'*antimoine métallique* ; réduire par le gaz hydrogène, dans un tube portant au milieu un renflement, le sulfure d'antimoine, lorsqu'on est incertain sur sa composition.

Séparation de l'antimoine d'avec l'étain : Par l'étain métallique ; réduire l'alliage en poudre fine, chauffer avec de l'acide chlorhydrique, ajouter une solution de chlorate potassique pour tout dissoudre, étendre d'eau, chauffer la liqueur pendant longtemps après y avoir introduit une lame d'étain, détacher le précipité d'antimoine de dessus la lame avec de l'acide chlorhydrique fort dilué, et le recueillir sur un filtre taré. Si les deux métaux sont en dissolution et que la liqueur renferme de l'acide nitrique, évaporer à une douce chaleur avec de l'acide chlorhydrique pour chasser tout l'acide nitrique, et continuer l'opération comme précédemment.

Séparation de l'antimoine d'avec les métaux des premier et troisième groupes, dans les alliages : Par l'acide nitrique, comme pour l'étain.

Cette méthode ne donne pas d'aussi bons résultats que pour ce dernier métal.

Arsenic. — (*Voy. les dosages p. 128, Arsénites et Arséniates.*)

Séparation de l'arsenic d'avec l'étain : 1° Précipiter les deux métaux à l'état de sulfures, sécher le préci-

pité, le chauffer au rouge et griller dans un creuset de porcelaine jusqu'à ce qu'il ne reste que de l'oxyde stannique.

2° Mettre en digestion et faire bouillir l'alliage avec de l'acide nitrique concentré, séparer l'arséniate stannique par le filtre et déterminer l'arsenic dans la liqueur nitrique filtrée; sécher et peser l'arséniate stannique, le chauffer au rouge dans une nacelle placée dans un tube de verre pendant qu'il y passe du gaz hydrogène, et peser le sublimé d'arsenic; faire dissoudre le culot d'étain dans l'acide chlorhydrique, et faire passer le gaz qui se dégage, dans une solution de nitrate d'argent, pour y dissoudre à l'état d'acide arsénieux l'arsenic que le culot d'étain a pu encore retenir; dissoudre dans quelques gouttes d'acide nitrique l'arséniure d'hydrogène solide qui a pu rester à l'état insoluble dans la liqueur chlorhydrique; précipiter par du chlorure sodique le nitrate d'argent chargé d'acide arsénieux, et filtrer; réunir toutes les liqueurs arsenicales et les précipiter par l'hydrogène sulfuré (Levol).

Séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine : 1° Faire dissoudre dans l'eau régale l'alliage des deux métaux ou le mélange de leurs sulfures, ajouter à la solution de l'acide tartrique, beaucoup de chlorure ammonique, et un excès d'ammoniaque (qui ne doit rien précipiter), et précipiter l'acide arsénique par le sulfate de magnésie.

2° Précipiter les deux métaux à l'état de sulfures, qu'on pèse sur un filtre taré, déterminer le soufre qu'ils

contiennent, en oxydant une portion par l'eau régale et précipitant par le chlorure barytique; calciner l'autre portion dans le gaz hydrogène de manière à n'avoir pour résidu que de l'antimoine métallique.

3° Calciner l'alliage d'antimoine et d'arsenic dans un courant de gaz carbonique, de manière à en expulser tout l'arsenic.

4° Faire déflagrer l'alliage avec trois fois son poids de nitrate et de carbonate sodiques, épuiser la masse à l'eau froide qui ne dissout que l'arséniate sodique, et calciner le résidu insoluble d'antimoniate sodique. Il faut, pour l'extraction de la masse, éviter l'emploi de l'eau chaude, qui dissoudrait de l'antimoniate (Meyer).

Or. — Il se dose à l'état de *métal*; chasser de la solution l'acide nitrique, s'il y en a, en l'évaporant avec de l'acide chlorhydrique, ajouter un léger excès d'acide chlorhydrique, chauffer doucement avec une solution de sulfate ferreux ou d'oxalate ammonique, pendant quelques heures, sécher et calciner le dépôt d'or métallique.

Séparation de l'or d'avec l'argent : 1° Par l'acide nitrique. Lorsqu'on traite par l'acide nitrique un alliage d'or et d'argent, contenant au moins 80 pour 100 d'argent, tout l'or reste à l'état insoluble, et tout l'argent se dissout. Mais si l'alliage renferme moins de 80 pour 100 d'argent, l'acide nitrique ne dissout pas tout ce métal; il faut alors faire fondre l'alliage, dans un creuset de porcelaine, avec 3 parties de plomb pur, et

dissoudre le produit dans l'acide nitrique ; tout l'argent se dissout alors, en même temps que le plomb, tandis que l'or reste à l'état insoluble.

2° Par l'eau régale. L'eau régale ne dissout tout l'or allié à l'argent, que dans le cas où l'alliage renferme moins de 15 pour 100 d'argent ; s'il y a plus d'argent, le chlorure d'argent produit enveloppe une certaine quantité d'or et l'empêche de se dissoudre.

3° Par l'acide sulfurique. Laminer l'alliage en feuilles minces, et le chauffer avec l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz ; étendre d'eau chaude, recueillir l'or sur un filtre, et précipiter l'argent de la solution à l'état de chlorure. Cette méthode est applicable à tous les alliages d'or et d'argent.

Séparation de l'or d'avec le mercure : Par la calcination de l'amalgame.

Séparation de l'or d'avec d'autres métaux : Par la réduction de la dissolution au moyen de l'acide oxalique. — Lorsque les alliages renferment peu d'or, on peut aussi en extraire les autres métaux par l'acide nitrique.

Platine. — Il se dose à l'état métallique ; précipiter la solution par le chlorure ammonique (1) et calciner le précipité. — Quelquefois on est aussi dans le cas de précipiter le platine à l'état de sulfure, par l'hydrogène sulfuré : chauffer le mélange presque à l'ébul-

(1) Voyez plus bas, au cinquième groupe des métaux, *Potassium* et *Ammonium*.

lition, jeter le précipité sur un filtre, laver, dessécher et calciner au rouge.

Les combinaisons des alcalis organiques avec le chlorure platinique donnent, par la simple calcination, du platine pur.

Séparation du platine d'avec l'or : Dissoudre l'alliage dans l'eau régale, concentrer par l'évaporation, ajouter de l'alcool, et précipiter le platine par une solution de chlorure ammonique; chasser par l'évaporation l'alcool de la liqueur filtrée, et réduire l'or par une solution d'acide oxalique ou de sulfate ferreux.

Séparation du platine d'avec d'autres métaux : Traiter l'alliage par l'acide nitrique, qui dissout tout, excepté le platine. — Certains métaux, par exemple, l'argent, communiquent au platine la propriété de se dissoudre dans l'acide nitrique, lorsqu'ils se trouvent alliés à ce métal : dans ce cas, traiter l'alliage par l'acide sulfurique concentré et bouillant qui ne dissout pas le platine.

Les métaux dont les chlorures sont solubles dans l'alcool peuvent être séparés du platine, à l'aide du chlorure ammonique qui précipite ce dernier.

TROISIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions acides ne précipitent pas par le sulfure d'hydrogène, mais qui précipitent par le sulfure d'ammonium.

Les métaux de ce groupe se séparent d'avec les métaux des premier et deuxième groupes par le sul-

fure hydrique, qui ne précipite pas les métaux du troisième groupe dans une solution acide ; on sépare les métaux du troisième groupe d'avec ceux des quatrième et cinquième groupes à l'aide du sulfure ammonique qui ne précipite pas ces derniers.

Nickel.—Il se dose à l'état d'*oxyde nickéleux* (NiO) ; verser un excès de potasse caustique dans la solution du sel, chauffer presque à l'ébullition, laver le précipité à l'eau chaude, dessécher et calciner.

Lorsqu'on a besoin de précipiter le nickel à l'état de sulfure, étendre d'eau la solution, saturer exactement par l'ammoniaque, précipiter par du sulfure ammonique incolore et bien saturé qu'on évite d'employer en trop grand excès ; laver le précipité avec de l'eau additionnée de quelques gouttes de sulfure ammonique incolore (la liqueur filtrée doit être incolore), sécher le précipité, le dissoudre, après avoir brûlé le filtre, dans l'eau régale. Le sulfure nickéleux est peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

Cobalt. — Il se dose à l'état de *métal* ; verser dans la solution un excès de potasse caustique jusqu'à ce que le précipité, d'abord bleu, passe au rose sale ou au brun ; laver le précipité à l'eau chaude, dessécher, calciner et peser ; prendre un certain poids de l'oxyde ainsi obtenu, et le réduire par le gaz hydrogène dans un tube portant au milieu un renflement.

Lorsqu'on a besoin de précipiter le cobalt à l'état de sulfure, opérer comme pour le nickel.

Séparation du cobalt d'avec le nickel : 1° Par le chlore ; faire passer dans la liqueur un courant de chlore qui transforme le sel cobalteux en sel cobaltique, chauffer la liqueur avec du carbonate barytique qui ne précipite que le cobalt, recueillir le précipité sur un filtre, laver et redissoudre dans l'acide chlorhydrique, éliminer la baryte par un excès d'acide sulfurique.

2° Par le cyanure potassique ; verser dans la solution un grand excès d'acide chlorhydrique, puis du cyanure potassique en quantité suffisante pour redissoudre le précipité produit ; faire bouillir avec une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide cyanhydrique, ensuite avec un excès de potasse caustique ; séparer par le filtre l'oxyde nickéleux, tout le cobalt restant en dissolution à l'état de cobalticyanure potassique ; évaporer la dissolution à siccité avec de l'acide chlorhydrique, calciner le résidu, le laver à l'eau chaude, et le dissoudre dans l'acide chlorhydrique.

Manganèse. — Il se dose à l'état d'*oxyde manganoso-manganique* ($\text{Mn}^3\text{O}^4 = \text{MnO}, \text{Mn}^2\text{O}^3$) ; précipiter la solution avec du carbonate sodique ou de la potasse caustique, chauffer légèrement, sécher et calciner le précipité. Si la liqueur contient des sels ammoniacaux, faire bouillir et évaporer presque à siccité pour chasser toute l'ammoniaque.

Si l'on a besoin de précipiter le manganèse à l'état de sulfure, employer le sulfure ammonique, laver le précipité avec de l'eau additionnée d'un peu de sulfure ammonique, et redissoudre à chaud le sulfure manganéux dans l'acide chlorhydrique.

Séparation du manganèse d'avec le nickel : Précipiter les deux métaux à l'état d'oxydes par la potasse, transformer les oxydes en chlorures par le gaz chlorhydrique dans un tube portant au milieu un renflement ; chauffer ces chlorures dans un courant de gaz hydrogène qui ne réduit que celui de cobalt à l'état métallique ; reprendre par l'eau bouillie le mélange de cobalt et de chlorure manganéux, recueillir le cobalt sur un filtre taré, laver avec de l'eau aiguisée d'un peu d'acide chlorhydrique, sécher et peser ; précipiter le manganèse dans la liqueur filtrée par le carbonate sodique.

Séparation du manganèse d'avec le cobalt : Elle se fait comme la séparation du manganèse d'avec le nickel.

Zinc. — Il se dose à l'état d'*oxyde zincique* (ZnO) ; étendre la solution, verser goutte à goutte du carbonate sodique, faire bouillir, laver le précipité à l'eau chaude, sécher et calciner le précipité. Si la liqueur renferme des sels ammoniacaux, évaporer à siccité après la précipitation, et reprendre par l'eau.

Si l'on a besoin de précipiter le zinc à l'état de sulfure, employer le sulfure ammonique, laver le sulfure zincique avec de l'eau additionnée de sulfure ammonique, et le dissoudre dans l'acide chlorhydrique.

Séparation du zinc d'avec le nickel, le cobalt et le manganèse : Dissoudre les oxydes dans un excès d'acide acétique, et y faire passer du sulfure d'hydrogène qui ne précipite que le zinc.

Aluminium. — Il se dose à l'état d'*alumine* (Al^2O^3) ; ajouter à la liqueur une solution concentrée de chlorure ammonique, verser un léger excès d'ammoniaque (ou de sulfure ammonique) en chauffant quelques instants, laver le précipité à l'eau chaude, sécher et calciner.

Séparation de l'aluminium d'avec le nickel, le cobalt et le zinc : Par le cyanure potassique ; ajouter à la solution un excès de carbonate potassique, chauffer doucement avec du cyanure potassique qui redissout le nickel, le cobalt et le zinc en laissant l'alumine.

Séparation de l'aluminium d'avec le zinc : Dissoudre les oxydes dans l'acide acétique, et faire passer dans la solution de l'hydrogène sulfuré qui ne précipite que le zinc.

Séparation de l'aluminium d'avec le manganèse, le nickel, le cobalt et le fer : Par la potasse qui dissout l'alumine.

Chrome. — Il se dose à l'état d'*oxyde chromique* (Cr^2O^3) ; ajouter un excès d'ammoniaque à la solution, faire bouillir, laver le précipité à l'eau chaude, sécher et calciner. (*Voy.* aussi, p. 127.)

Séparation du chrome d'avec tous les métaux du troi-

sième groupe : Faire fondre le mélange des oxydes avec deux parties de carbonate sodique et deux parties et demie de nitrate potassique ; traiter le résidu par l'eau chaude qui extrait tout le chrome à l'état de chromate. S'il y a du permanganate en dissolution, chauffer doucement avec un peu d'alcool pour le transformer en suroxyde insoluble.

Fer. — Il se dose :

1° A l'état d'*oxyde ferrique* (Fe^2O^3) : verser un excès d'ammoniaque dans la solution du sel ferrique, chauffer presque à l'ébullition, laver le précipité à l'eau chaude, sécher et calciner. Si la solution contient un sel ferreux, l'oxyder d'abord par l'acide nitrique ou par le chlore.

2° A l'état de *sel ferreux*, par une liqueur oxydante titrée : transformer la solution acide de la matière en sel ferreux, à l'aide de l'acide sulfureux, ou, ce qui vaut mieux, à l'aide du zinc métallique (si l'on emploie l'acide sulfureux, faire bouillir la liqueur jusqu'à expulsion de tout l'acide libre) ; ajouter ensuite au liquide une solution titrée de permanganate potassique, dont la couleur rouge disparaît tant qu'il y a encore du sel ferreux (Marguerite).

3° A l'état de *chlorure ferrique*, par une lame de cuivre qui le réduit à l'état de sel ferreux : dissoudre à chaud la substance ferrugineuse dans un excès d'acide chlorhydrique ; si elle contient du sel ferreux, la transformer complètement en sel ferrique, en y faisant passer du chlore ou en y introduisant quelques cristaux de

chlorate potassique, et maintenir la liqueur en ébullition jusqu'à expulsion totale des vapeurs chlorées; étendre d'eau la liqueur, y placer une lame de cuivre pesée, fermer le ballon qui contient la liqueur avec un bouchon traversé par un tube dont l'ouverture est très effilée, maintenir la liqueur en ébullition jusqu'à ce que, d'un brun foncé d'abord, elle soit devenue verte; boucher l'ouverture du tube avec un peu de cire, laisser refroidir un peu, retirer la lame de cuivre, la rincer avec un peu d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau, et la peser. La perte éprouvée par la lame correspond à la quantité de cuivre qui a fait passer le chlorure ferrique à l'état de chlorure ferreux; Cu correspond à Fe_2O_3 (Fuchs).

Détermination d'un mélange de sel ferreux et de sel ferrique: 1° Placer la substance dans un ballon qu'on remplit de gaz carbonique, la faire dissoudre en y faisant arriver de l'acide chlorhydrique et chauffant légèrement, étendre avec de l'eau bouillie, et mettre en digestion avec du carbonate barytique: l'oxyde ferrique est seul précipité, le sel ferreux reste dans la dissolution qu'on décante.

2° Ajouter à la solution des deux sels du chloraurate sodique, laisser reposer dans un flacon bouché, et peser l'or réduit par le sel ferreux (Au correspond à 6 Fe).

Séparation du fer d'avec le nickel, le manganèse et le zinc: 1° Par le succinate ou le benzoate ammonique: verser dans la liqueur du chlorure ammonique, neutraliser par l'ammonique, y verser ensuite du succinate

ou du benzoate ammonique qui ne précipite que le fer, séparer le précipité par le filtre, le sécher et calciner. Il est indispensable que tout le fer soit contenu dans le mélange à l'état de sel ferrique.

2° Par le carbonate barytique. Chauffer légèrement la solution acide, y mettre un excès de carbonate barytique récemment précipité, laisser se déposer le précipité qui ne renferme que le fer, le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, enlever le baryte par l'acide sulfurique, et précipiter le fer par l'ammoniaque dans la liqueur filtrée. Ce procédé exige aussi que la liqueur renferme le fer à l'état de sel ferrique.

Séparation du fer d'avec le cobalt : Par le succinate ammonique comme pour les métaux précédents.

Séparation du fer d'avec le zinc : Par l'hydrogène sulfuré les oxydes étant dissous dans un excès d'acide acétique : le zinc seul est précipité.

QUATRIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions ne précipitent ni par le sulfure d'hydrogène, ni par le sulfure d'ammonium, mais dont les carbonates sont insolubles dans l'eau.

Les métaux de ce groupe se séparent d'avec les métaux des premier, deuxième et troisième groupes par le sulfure ammonique qui ne précipite pas les métaux du quatrième groupe (à moins que la liqueur ne renferme de l'acide phosphorique ou oxalique) ; on peut aussi, par l'acide sulfurique, séparer la baryte et la

strontiane des métaux des premier, deuxième et troisième groupes, le plomb excepté.

Baryum. — Il se dose :

1° A l'état de *sulfate barytique* (SO_3, BaO) ; étendre d'eau la liqueur, porter à l'ébullition, y verser de l'acide sulfurique dilué, laisser déposer le précipité, laver, sécher et calciner ; si des parties du précipité adhèrent aux parois du vase, les détacher avec une solution chaude et concentrée de chlorure ammonique.

2° A l'état de *carbonate barytique* (CO_2, BaO) ; étendre d'eau, ajouter de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, abandonner le mélange à lui-même dans un lieu chaud, laver le précipité à l'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque, sécher et chauffer au rouge. Dans le cas des sels de baryte organiques qui laissent, par la calcination, un mélange de carbonate barytique et de charbon, maintenir la calcination jusqu'à ce que le résidu soit blanc, laisser refroidir, humecter avec une solution concentrée de carbonate ammonique, chauffer d'abord doucement, puis au rouge, et peser.

3° A l'état de *fluosilicate barytique* ($\text{BaF}, 2\text{SiF}$) ; voyez la séparation du strontium d'avec le baryum.

Strontium. — Il se dose :

1° A l'état de *sulfate strontique* (SO_3, BaO) ; verser dans la liqueur de l'acide sulfurique dilué, puis assez d'alcool, laisser reposer, filtrer, laver le précipité avec de l'alcool faible, sécher et chauffer au rouge ; quand on ne peut

pas employer d'alcool, ne précipiter que la liqueur assez concentrée.

2° A l'état de *carbonate strontique* (CO_2, SrO) ; opérer comme pour la baryte. Ce procédé donne des résultats plus exacts que le dosage à l'état de sulfate.

Séparation du strontium d'avec le baryum par l'acide fluosilicique : Rendre la solution neutre ou légèrement acide, ajouter un excès d'acide fluosilicique, laisser reposer pendant quelques heures, recueillir le précipité sur un filtre taré, laver jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides, sécher au bain marie et peser ; concentrer par évaporation la liqueur filtrée, et précipiter la strontiane par l'acide sulfurique.

Calcium. — Il se dose :

1° A l'état de *sulfate calcique* (SO_3, CaO) ; verser dans la liqueur de l'acide sulfurique dilué, la mélanger avec deux fois son volume d'alcool, abandonner au repos pendant quelques heures, laver parfaitement le précipité avec de l'alcool, sécher et chauffer au rouge.

2° A l'état de *carbonate calcique* (CO_2, CaO) ; opérer comme pour la baryte, laver le précipité à l'eau ammoniacale, bien sécher et porter doucement au rouge ; chauffer avec un fragment de carbonate ammonique si un feu trop vif avait rendu la chaux caustique. Ou bien : verser de l'oxalate ammonique dans la liqueur chaude, ajouter un excès d'ammoniaque, abandonner au repos dans un endroit chaud, laver le précipité à l'eau chaude, sécher et calciner pour carbonater le précipité. Dans le

cas d'un sel calcique insoluble dans l'eau, par exemple d'un phosphate, dissoudre dans l'acide chlorhydrique, neutraliser l'acide libre par l'ammoniaque et redissoudre par une goutte d'acide le commencement de précipité, ajouter un excès d'oxalate ammonique, puis de l'acétate potassique, abandonner au repos et procéder comme précédemment.

Séparation du calcium d'avec le baryum : 1° Transformer les bases en chlorures qu'on traite, après l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, par l'alcool absolu qui ne dissout que le chlorure calcique.

2° Acidifier la solution par l'acide chlorhydrique, et ajouter de l'acide sulfurique étendu de 300 parties d'eau, de manière à ne précipiter que la baryte, concentrer la liqueur filtrée, neutraliser par l'ammoniaque, et précipiter la chaux par l'oxalate ammonique.

Séparation du calcium d'avec le strontium : Transformer les carbonates en nitrates, et traiter ceux-ci par l'alcool absolu, qui ne dissout que le nitrate calcique.

Magnésium. — Il se dose :

1° A l'état de *pyrophosphate magnésique* ($\text{PO}_5, 2\text{MgO}$).
(Voy. p. 123, *Phosphates*.)

2° A l'état de *sulfate magnésique* : chasser d'abord les sels ammoniacaux par la calcination, ajouter de l'acide sulfurique, évaporer et calciner modérément.

Séparation du magnésium d'avec le baryum et le strontium : Verser du chlorure ammonique dans la solution, et précipiter la strontiane et la chaux par le carbonate

ammonique ; ou bien précipiter la baryte par l'acide sulfurique.

Séparation du magnésium d'avec le calcium : Verser dans la solution du chlorure ammonique et un excès d'ammoniaque, précipiter la chaux par l'oxalate ammonique.

Séparation du magnésium d'avec l'aluminium : Verser dans la liqueur du bicarbonate potassique jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité ; la magnésie reste en dissolution. (*Voy.* aussi p. 97.)

CINQUIÈME GROUPE.

Métaux dont les solutions ne précipitent ni par les sulfures
ni par les carbonates.

Le potassium et le sodium se séparent d'avec les métaux des groupes précédents, par le carbonate ou le sulfure ammonique qui ne précipitent que ces derniers. Dans le cas des métaux du quatrième groupe, verser dans la solution du chlorure ammonique, puis un excès de carbonate ammonique additionné d'ammoniaque, chauffer doucement, recueillir le précipité de carbonate *barytique, strontique et calcique* ; évaporer à sec la liqueur filtrée, calciner au rouge pour chasser les sels ammoniacaux, reprendre le résidu par l'eau, faire bouillir avec de l'eau de baryte, filtrer chaud, séparer par le filtre le précipité de *magnésie*, précipiter la baryte dans la liqueur filtrée par un mélange de carbonate ammonique et d'ammoniaque, filtrer de nouveau.

Potassium. — Il se dose :

1° A l'état de *sulfate potassique* (SO_3, KO) ; évaporer à sec, calciner au rouge, après y avoir ajouté quelques fragments de carbonate ammonique pour enlever l'excès d'acide.

2° A l'état de *chlorure potassique* (KCl) ; évaporer et calciner au rouge dans un creuset couvert.

3° A l'état de *chloroplatinate potassique* ($\text{PtCl}_2, \text{KCl}$) ; ajouter à la liqueur de l'acide chlorhydrique, puis du chlorure platinique, évaporer à siccité au bain marie, reprendre par l'alcool fort, recueillir le précipité sur un filtre taré, laver à l'alcool, et sécher au bain marie.

Sodium. — Il se dose :

1° A l'état de *sulfate* (SO_3, NaO), et 2° de *chlorure*, comme le potassium.

Séparation du sodium d'avec le potassium : 1° Par le chlorure platinique ; peser ensemble les deux métaux à l'état de chlorures, dissoudre dans très peu d'eau, ajouter un excès de chlorure platinique, évaporer au bain marie jusqu'à siccité, verser sur le résidu de l'alcool de 80 centièmes, laisser en contact pendant quelque temps, et recueillir sur un filtre le chloroplatinate potassique. Si la matière contenait de l'acide phosphorique, borique ou sulfurique, il faudrait d'abord éliminer ces acides avant d'employer le chloroplatinate.

2° Par voie indirecte. (*Voy.* p. 170.)

Séparation du sodium et du potassium d'avec le ma-

gnésium; 1° Par l'eau de baryte (*voy.* p. 164); 2° par voie indirecte (*voy.* p. 173).

Ammonium. — L'ammoniaque se dose :

1° A l'état de *chloroplatinate ammonique* ($\text{PtCl}_2, \text{HCl}, \text{NH}_3$) ou de *platine métallique* (Pt correspond à NH_3); opérer comme pour la potasse, peser le chloroplatinate sur un filtre taré, ou le calciner, et peser le résidu de platine. Dans certaines combinaisons, l'ammoniaque n'est pas précipitée par le chlorure platinique.

2° A l'état d'*azote* (N correspond à NH_3); brûler le sel avec de l'oxyde de cuivre, par le procédé d'analyse organique.

La chaleur volatilisant ou décomposant toutes les combinaisons ammoniacales, on peut, par la calcination, séparer l'ammoniaque des autres alcalis.

III.

Calcul des analyses.

Dans l'analyse quantitative, on ne dose presque jamais les corps sous la forme sous laquelle ils se trouvent en combinaison; il faut donc, par le calcul, ramener les résultats de l'analyse à la forme voulue. On y arrive par de simples proportions, quelquefois par des équations, et à l'aide des formules qui expriment la composition des combinaisons sous la forme desquelles on a pesé les corps.

Ces formules ont été indiquées dans les pages précédentes. Pour les faire servir au calcul, on substitue aux symboles la valeur numérique que donnent les tables des équivalents ou des nombres proportionnels. Voici cette valeur :

Table des nombres proportionnels.

(H = 1, HO = eau.)

Ag = 108	argent.	Hg = 400	mercure.
Al = 13,7	aluminium.	I = 126	iode.
Aq = 9	eau.	K = 39	potassium.
As = 75	arsenic.	Mg = 12	magnésium.
Au = 196	or.	Mn = 28	manganèse.
Az = 14	azote.	N = 14	azote.
B = 44	bore.	Na = 23	sodium.
Ba = 68	baryum.	Ni = 29,6	nickel.
Bi = 210	bismuth.	O = 8	oxygène.
Br = 80	brome.	P = 32	phosphore.
C = 6	carbone.	Pb = 104	plomb.
Ca = 20	calcium.	Pd = 53,3	palladium.
Cd = 56	cadmium.	Pt = 99	platine.
Cl = 36	chlore.	S = 16	soufre.
Co = 29,6	cobalt.	Sb = 64,5	antimoine.
Cr = 26	chrome.	Si = 7,5	silicium.
Cu = 34,8	cuivre.	Sn = 58	étain.
F = 19	fluor.	Sr = 44	strontium.
Fe = 28	fer.	Zn = 33	zinc.
H = 1	hydrogène.		

La table précédente sert à calculer les analyses directes comme les analyses indirectes, ainsi que les formules des composés chimiques définis.

ANALYSES DIRECTES.

On a toujours soin, quand on a fait un dosage, de calculer le résultat en centièmes, afin de le rendre

comparable avec d'autres résultats à obtenir ultérieurement.

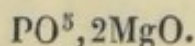
Exemple. On a obtenu dans le dosage de l'acide phosphorique (p. 123) :

sur 2^{gr.},346 de matière employée,

0^{gr.},403 de pyrophosphate magnésique ;

combien d'acide phosphorique (PO^5) renferment 100 parties de la matière ?

La formule du pyrophosphate magnésique est :



En substituant à chaque symbole sa valeur numérique, on a :

P. . . .	32	} ensemble 72
O ⁵ . . .	40	
Mg ² . .	24	
O ² . . .	16	
Ensemble		112

La formule précédente indique que $\text{PO}^5, 2\text{MgO}$ renferme PO^5 , c'est-à-dire que 112 pyrophosphate magnésique renferment 72 acide phosphorique. On a donc les deux proportions suivantes :

1° Si 2^{gr.},346 matière donnent 0,403 pyrophosphate, 100 matière donneront x :

$$2,346 : 0,403 :: 100 : x,$$

d'où

$$x = \frac{0,403 \times 100}{2,346} = 17,17 \text{ pyrophosphate magnésique.}$$

2° Si 112 pyrophosphate magnésique contiennent

72 acide phosphorique, 17,17 trouvés à l'analyse contiendront x .

$$112 : 72 : :: 17,17 : x,$$

d'où

$$x = \frac{72 \times 17,17}{112} = 11,03 \text{ acide phosphorique.}$$

Par conséquent, 100 parties de la matière analysée contiennent 11,03 acide phosphorique.

Il est évident que le même dosage indique aussi combien la matière analysée renferme de phosphore. Pour le trouver, il suffit d'énoncer autrement la seconde proportion, et de dire, d'après la formule du pyrophosphate magnésique : si 112 pyrophosphate magnésique contiennent 32 phosphore, 17,17 trouvés à l'analyse renfermeront x .

ANALYSES INDIRECTES.

Au lieu de peser séparément, sous la forme d'une combinaison quelconque, les corps qu'il s'agit de doser, on est quelquefois obligé, faute de pouvoir les séparer convenablement, d'en déterminer le poids d'une manière indirecte, en les pesant d'abord ensemble, et en dosant ensuite une des parties constituantes de leur combinaison commune.

Ce cas se présente, par exemple, pour la soude et la potasse, qu'on pèse ensemble à l'état de sulfates (p. 165), pour déterminer ensuite par un sel barytique (p. 122) la quantité d'acide sulfurique contenue dans ce mé-

lange. Une méthode semblable est applicable à la séparation du chlore et du brome.

Détermination d'un mélange de soude et de potasse :
Supposons que les résultats de l'analyse soient ceux-ci :

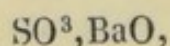
2^{gr.},503 de matière ont donné 1^{gr.},307 d'un mélange de sulfates sodique et potassique neutres.

Ce mélange a donné 1^{gr.},919 sulfate barytique.

Combien de soude (NaO) et de potasse (KO) contiennent 100 parties de matière?

On commence par calculer la quantité d'acide sulfurique (SO³) qui est combinée avec ces alcalis, et qui a été trouvée directement.

La formule du sulfate barytique étant :



on a, en substituant aux symboles leur valeur numérique :

S.....	46	} ensemble 40
O ³	24	
Ba.....	68	
O.....	8	

Ensemble 116

D'après cela, on a la proportion : Si 116 sulfate barytique contiennent 40 acide sulfurique, les 1,919 trouvés à l'analyse en contiendront x :

$$116 : 40 :: 1,919 : x,$$

d'où

$$x = \frac{40 \times 1,919}{116} = 0,662.$$

Par conséquent, les 1,307 de sulfate de soude et de sulfate de potasse contiennent 0,662 acide sulfurique.

La quantité d'acide sulfurique contenue dans ce mélange étant ainsi trouvée, on cherche, dans les tables des nombres proportionnels, combien le sulfate de soude (SO^3, NaO) renferme d'acide sulfurique, et combien en contient le sulfate de potasse (SO^3, KO). Les formules de ces deux sels donnent :

Sulfate sodique.

S....	46	}	40
O ³ ...	24		
Na ..	23		
O....	8		
	71		

Sulfate potassique.

S....	46	}	40
O ³ ...	24		
K ...	39		
O ...	8		
	87		

On voit ainsi que 71 sulfate sodique contiennent 40 acide sulfurique, et que 87 sulfate potassique renferment 40 acide sulfurique, ou, ce qui revient au même, que

1 sulfate sodique contient 0,56338 acide sulfurique, et que

1 sulfate potassique contient 0,45977 acide sulfurique.

Les combinaisons chimiques se faisant en proportions invariables, il est évident que la quantité 0,662 d'acide sulfurique trouvée dans le mélange des deux sulfates doit être égale à 0,56338 fois le nombre des unités de sulfate sodique contenues dans le mélange, plus 0,45977 fois le nombre des unités de sulfate potassique renfermées dans le même mélange.

D'après cela, si l'on représente par x le nombre des

unités de sulfate sodique, et par y le nombre des unités de sulfate potassique, on a l'équation :

$$0,56338 x + 0,45977 y = 0,662,$$

d'où l'on tire :

$$y = \frac{0,662 - 0,56338 x}{0,45977} \dots\dots\dots (1).$$

D'un autre côté, le mélange des deux sulfates pesant 1,307, on a :

$$x + y = 1,307,$$

d'où

$$y = 1,307 - x \dots\dots\dots (2).$$

Substituant maintenant à y , dans l'équation (1), sa valeur exprimée en x par l'équation (2), on trouve :

$$1,307 - x = \frac{0,662 - 0,56338 x}{0,45977}.$$

Cette équation donne :

$$0,45977 (1,307 - x) = 0,662 - 0,56338 x,$$

$$0,45977 \cdot 1,307 - 0,45977 x = 0,662 - 0,56338 x,$$

$$0,56338 x - 0,45977 x = 0,662 - 0,60092,$$

$$x (0,56338 - 0,45977) = 0,06108,$$

$$x = \frac{0,06108}{0,10361} = 0,5895.$$

Il y a donc, dans le mélange des deux sulfates, 0,5895 sulfate sodique; ce nombre déduit de 1,307, poids du mélange, donne pour le sulfate potassique 0,7175.

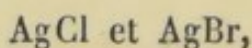
et l'on détermine la diminution de poids obtenue après l'expérience.

Supposons que les résultats obtenus soient ceux-ci :

5^{gr},010 matière ont donné 3,079 d'un mélange de chlorure et de bromure argentiques,

3^{gr},005 de ce mélange se sont réduits, par le traitement du chlore, à 2,795 de chlorure argentique; perte égale à 0,210.

Les formules du chlorure et du bromure argentique sont



et donnent pour la composition de ces corps :

Chlorure argentique.

Ag....	108
Cl....	36
	144

Bromure argentique.

Ag....	108
Br....	80
	188

Lorsqu'on fait passer du chlore sur le mélange de ces deux sels, 36 chlore déplacent toujours 80 brome, c'est-à-dire que chaque quantité de 188 bromure argentique se réduit, par l'action du chlore, à 144 chlorure argentique, et éprouve, par conséquent, une perte de 44.

D'après cela, la perte 44 est à 188 bromure argen-

tenue dans le mélange des sulfates, et, par suite, le poids du sulfate de magnésie. Ce dernier, déduit du poids du mélange des sulfates, donne le poids de $x + y$, dont on calcule ensuite les valeurs d'après la méthode précédemment exposée, après avoir, bien entendu, défalqué aussi du poids de l'acide sulfurique trouvé la quantité d'acide sulfurique qui correspond à la magnésie.

tique comme la perte de poids obtenue à l'expérience est à la quantité de bromure argentique cherchée x .

Dans notre exemple, la perte est supposée être de 0,210.

On a donc la proportion :

$$44 : 188 :: 0,210 : x,$$

d'où

$$x = \frac{188 \times 0,210}{44} = 0,897 \text{ bromure d'argent.}$$

Il suffit, comme on le voit, de multiplier par $\frac{188}{44} = 4,272$ la perte de poids déterminée par le chlore, pour avoir la quantité de bromure d'argent contenue dans la matière employée (1).

Ayant trouvé que

3^{sr},005 du mélange des sels argentiques contiennent

$$\begin{array}{r} 0,897 \text{ bromure} \\ \text{et } 2,108 \text{ chlorure} \\ \hline \text{total. } 3,005 \end{array}$$

il est aisé, par une simple proportion, de trouver ensuite combien de chlorure et de bromure correspond au poids de 3,079, total du mélange des sels argentiques, fourni par les 5^{sr},010 de matière employée; par une autre proportion, la quantité de ces

(1) La même méthode est applicable à la détermination d'un mélange de chlorure et d'iodure : on trouve le poids de l'iodure argentique en multipliant la perte par $\frac{234}{90} = 2,6$.

sels pour 100 de matière; par une troisième, la quantité de chlore, etc.

DÉTERMINATION DES FORMULES.

Lorsqu'on a analysé une combinaison définie et qu'on veut en savoir la formule, on commence par écrire les uns sous les autres les résultats de tous les dosages calculés en centièmes; divisant ensuite chaque nombre par la valeur du symbole respectif, inscrite dans la table des nombres proportionnels (ou, comme on dit, par son équivalent), on obtient une série de quotients qui indiquent dans quels rapports ces nombres proportionnels sont contenus dans la matière analysée. On simplifie ensuite ces rapports en mettant l'un ou l'autre quotient égal à l'unité.

Exemple. L'analyse d'un sel double de nitrate et de nitrite de plomb a donné les résultats suivants, en centièmes : 8,6 azote; 68,8 oxyde de plomb; eau, 5,5; oxygène 17,2.

Les diviseurs à prendre sont :

Pour l'azote.....	44 = N,
Pour l'oxyde plombique (104 + 8) ou.	112 = PbO,
Pour l'eau (1 + 8) ou	9 = HO,
Pour l'oxygène	8 = O.

On dispose le calcul de la manière suivante :

	Quotients.
Azote.....	8,6 : 44 = 0,614,
Oxyde plombique...	68,8 : 112 = 0,614,
Eau	5,5 : 9 = 0,614,
Oxygène	17,4 : 8 = 2,137.

Les quotients obtenus disent que, dans la matière analysée, les nombres proportionnels de l'azote, de l'oxyde plombique, de l'eau et de l'oxygène sont entre eux comme

$$0,614 : 0,614 : 0,614 : 2,437.$$

Simplifions ces nombres en en mettant le plus petit égal à l'unité, nous aurons ainsi les rapports :

$$1,004 : 1,004 : 1,000 : 3,497.$$

Ces rapports sont sensiblement les mêmes que

$$1 : 1 : 1 : 3,5,$$

ou, en multipliant par 2 pour faire disparaître la fraction, les mêmes que

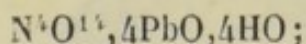
$$2 : 2 : 2 : 7.$$

Ces rapports donnent, pour l'azote et l'oxygène la formule N^2O^7 . Mais celle-ci ne peut pas se décomposer en 1 proportion d'acide nitrique NO^5 et 1 proportion d'acide nitrique NO^3 , alors qu'on sait, cependant, que le sel analysé renferme ces deux acides. On en conclut que le rapport entre ces deux acides n'est pas de 1 : 1, et l'on essaie si, en multipliant les rapports précédents par un nombre autre que 2, on n'obtiendrait pas une formule qui pût exactement se décomposer en acide nitrique et acide nitreux.

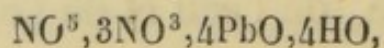
Multiplions par 4, et nous aurons :

$$4 : 4 : 4 : 14.$$

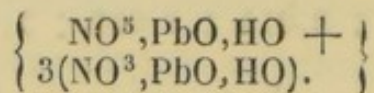
Ce qui donne :



or, N^4O^{14} équivaut à $NO^5 + 3NO^3$. La formule la plus simple du sel analysé est donc :



ou bien :

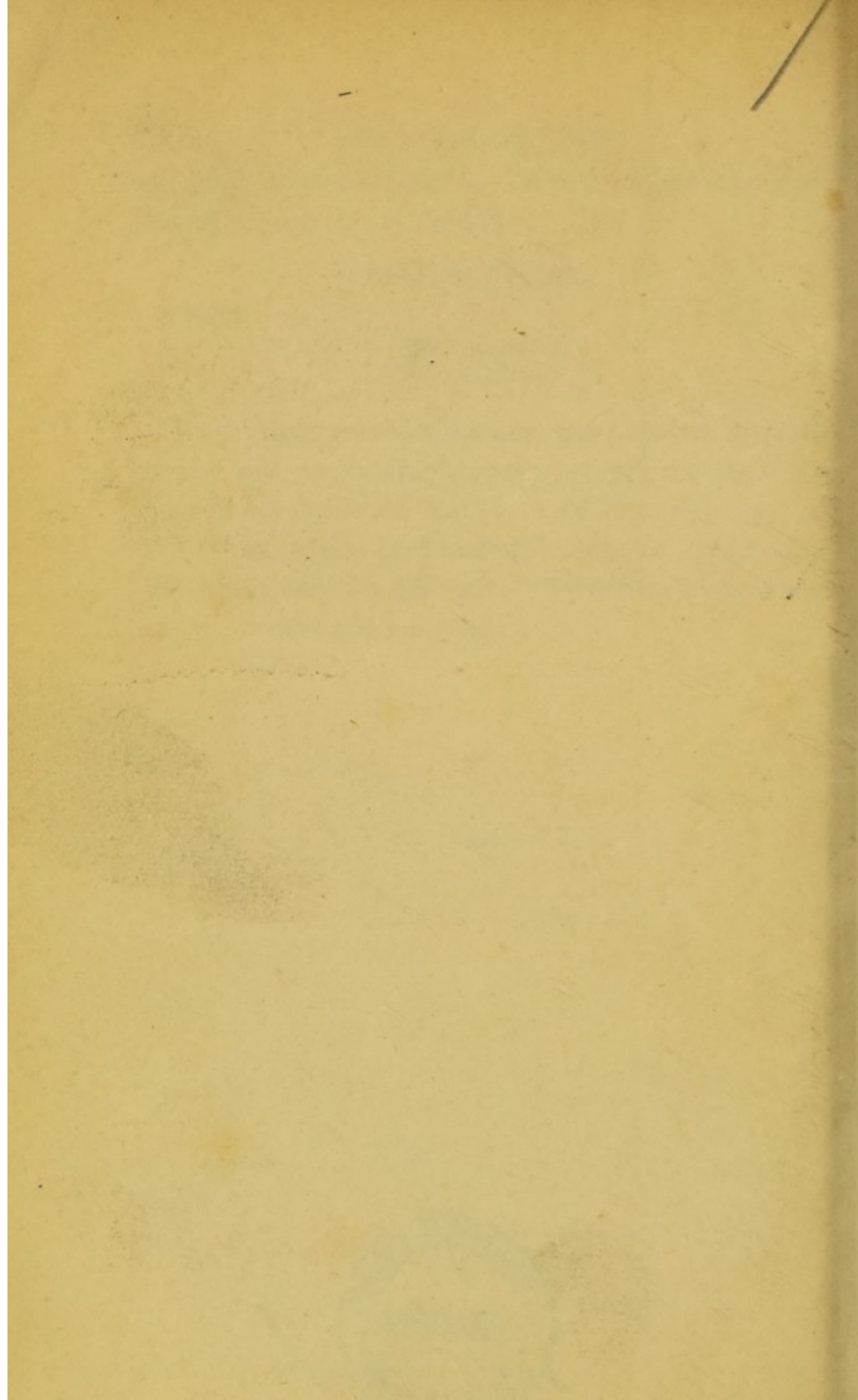


Il est important de remarquer que l'analyse seule ne donne que de simples *rappports*, et qu'on s'appuie en général sur des considérations d'un autre ordre, sur la théorie atomique, sur l'isomorphisme, etc., pour faire un choix parmi les différentes expressions d'un même rapport trouvé par l'analyse.

FIN.



32



épuisé

32 1/2

