

2300 .

Villiers A.

Tableaux d'analyse qualitative DES SELS
par voie humide.

Sixième édition.

Gaston Doin. Paris.

1924 .

Avertissement au lecteur.

Le format de ce document est une photocopie texte, c'est à dire est exactement conforme à l'original, au caractère près. Ainsi la pagination, le nombre de lignes par page et le nombre de caractères par ligne est respecté, permettant ainsi une recherche facile des références citées par d'autres auteurs.

Les éventuelles erreurs d'orthographe, de numéro de page, etc... du document sont en principe identiques à l'original. Cependant malgré le soin apporté à la mise en texte de cet ouvrage, il peut subsister des différences par rapport au texte original. En effet la procédure de création de ce fichier texte, à partir du livre original, nécessite un grand nombre d'opérations délicates, laissant place à d'éventuelles erreurs.

En cas de doute, prenez le soin de vérifier sur le texte original du livre papier.

(C) Copyright 2025 by Jean Pierre Donabin. Site : livres-d-hermes.fr

A. VILLIERS

TABLEAUX
D'ANALYSE
QUALITATIVE
DES SELS

PAR VOIE HUMIDE

SIXIÈME ÉDITION

Chez GASTON DOIN

... Editeur à PARIS ...

TABLEAUX
D'ANALYSE QUALITATIVE
DES SELS
PAR VOIE HUMIDE

PAR

A. VILLIERS

Professeur de Chimie analytique à la Faculté de Pharmacie.

SIXIEME EDITION, REVUE ET CORRIGEE
avec figures dans le texte

PARIS
LIBRAIRIE OCTAVE DOIN
GASTON DOIN, EDITEUR
8, PLACE DE L'ODEON, 8

1924

TABLEAUX
D'ANALYSE QUALITATIVE DES SELS
PAR VOIE HUMIDE

AVANT-PROPOS

Les méthodes d'analyse qualitative sont d'une application constante dans les recherches de laboratoire ; mais leur étude ne doit pas être faite seulement à un point de vue pratique ; elle présente, en effet, un grand intérêt théorique ; l'examen approfondi des réactions que l'on utilise pour la séparation des métaux et des acides nous fait voir d'une manière frappante les analogies et les différences de ces corps et en grave dans notre mémoire les caractères essentiels ; il nous montre que les métaux peuvent être groupés d'après des systèmes de classification fort divers, classifications plus ou moins naturelles mais souvent plus fécondes que celles dont on fait usage dans l'étude de la chimie pure, et dont le principe est plus exclusif. La discussion et l'application des méthodes de l'analyse qualitative peuvent exercer sur l'éducation scientifique du chimiste la plus heureuse influence ; elles peuvent lui inspirer ensuite bien des idées nouvelles. Aussi occupent-elles, à très juste titre, une large place dans l'enseignement pratique de la chimie.

Parmi les traités d'analyse qualitative qui existent actuellement en petit nombre, les uns contiennent des explications

trop écourtées ; d'autres renferment des détails abondants, mais qui rendent l'étude plus ou moins pénible. Nous avons cherché autant que possible à éviter ce double écueil. Désirant avant tout faire un travail utile aux commençants, nous nous sommes limités, dans les tableaux que nous publions ici, à la détermination des métaux et des acides les plus communs, éliminant à dessein ceux qui, en réalité, ne se présentent presque jamais à la recherche du chimiste et dont l'introduction aurait trop compliqué les méthodes de séparation.

Les tableaux de Balard nous ont servi de point de départ. Ces tableaux ont déjà été plusieurs fois remaniés ; parmi les modifications qu'ils ont subies, la plus importante consiste en la séparation en un groupe distinct des métaux précipitables par l'ammoniaque dans les liqueurs traitées par l'acide chlorhydrique et par l'hydrogène sulfuré ; nous avons adopté cette manière d'opérer que nous avons introduite nous-même, depuis longtemps, aux travaux pratiques de l'Ecole de pharmacie, et dont nous avons pu apprécier l'avantage. Nous avons cru devoir aussi, pour des raisons qui seront exposées dans le cours de cet ouvrage, modifier d'une manière notable les méthodes relatives à la recherche des acides. Nous nous sommes, dans tous les cas, appliqués, à n'indiquer que des procédés de séparation toujours rigoureusement contrôlés par nous, et que nous n'avons adoptés qu'après de nombreuses corrections successives dont l'utilité s'est présentée à nous par l'expérience acquise au milieu des élèves.

De même que dans la précédente, on trouvera dans cette *sixième édition* d'assez nombreuses additions relatives aux caractères des métaux et quelques légères modifications aux méthodes de recherche.

CHAPITRE PREMIER

REACTIFS

1. Les réactifs dont on fait usage dans l'analyse qualitative sont de diverses sortes. Pour les sels dissous, nous emploierons en général des solutions au dixième ; pour quelques sels dont la faible solubilité ne comporte pas une pareille concentration, on pourra laisser dans le fond des flacons quelques cristaux, de manière que la liqueur reste toujours saturée.

Pour éviter de très grandes pertes de temps, on doit ranger ces réactifs dans un ordre rationnel, afin de pouvoir les trouver immédiatement chaque fois qu'on en aura besoin. On pourra, en première ligne, placer les acides, puis les sels, par ordre alphabétique, les dissolvants neutres, les réactifs colorants. On trouve généralement dans les laboratoires, les réactifs rangés dans des boîtes spéciales, et contenues dans des flacons bouchés à l'émeri, de forme et de grandeur uniformes. Cette disposition, fort coûteuse du reste, n'est pas avantageuse. Il est, en effet, commode de pouvoir renfermer les réactifs dans des flacons de grandeur variable, appropriée à l'usage que l'on a à en faire. En outre, certains réactifs, tels que le sulfate de protoxyde de fer, le ferricyanure de potassium, s'altèrent rapidement en solution ; il convient de les conserver, dans ce cas, à l'état solide, et de ne les dissoudre qu'au moment de s'en servir. Pour ces raisons, une étagère portant des flacons de diverses grandeurs, facilement renouvelables, pouvant con-

tenir quelques réactifs solides, et dont le nombre n'est pas limité, nous paraît d'un usage plus convenable qu'une boîte à réactifs. Nous recommandons spécialement d'employer comme tablettes des lames de glace épaisses, adaptées au mur du laboratoire, qui peuvent être facilement nettoyées et ne sont pas altérées par les liquides acides et alcalins.

Les réactifs doivent, en général, être purs. Nous indiquons ici, en donnant la liste des réactifs principaux, les divers essais qui peuvent servir à contrôler la pureté de ceux que l'on trouve aisément dans le commerce, en même temps que nous donnerons le mode de préparation de quelques-uns qu'il

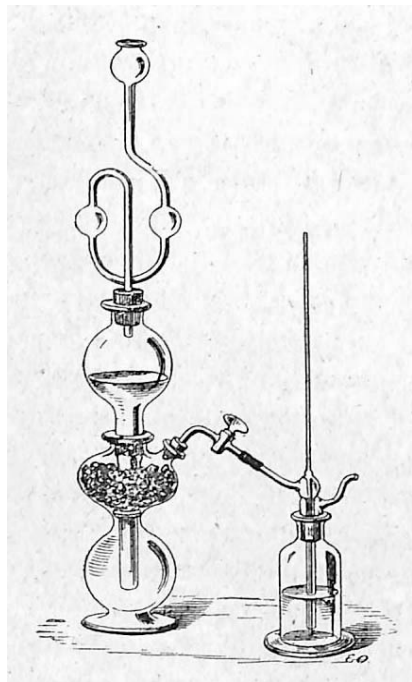


Fig. 1. --
Appareil de Kipp.

est avantageux de faire au laboratoire.

2. Acides. -- Un certain nombre d'hydracides, d'acides minéraux et d'acides organiques sont employés comme réactif.

ACIDE SULFHYDRIQUE. -- L'acide sulfhydrique s'emploie en général à l'état gazeux, et se prépare avec du sulfure de fer et de l'acide chlorhydrique dans un appareil permettant de l'obtenir d'une manière intermittente: Un des plus commodes est l'appareil de Kipp (fig. 1). On fait passer le gaz dans un flacon laveur contenant de l'eau. On peut aussi se servir de la solution aqueuse d'acide sulfhydrique ; mais cette dernière est d'un emploi restreint, à cause de la faible solubilité de ce gaz, l'eau n'en dissolvant que trois volumes environ à la température ordinaire. En outre, cette solution s'altère rapide-

est avantageux de faire au laboratoire.

2. Acides. -- Un certain nombre d'hydracides, d'acides minéraux et d'acides organiques sont employés comme réactif.

ACIDE SULFHYDRIQUE. -- L'acide sulfhydrique s'emploie en général à l'état gazeux, et se prépare avec du sulfure de fer et de l'acide chlorhydrique dans un appareil permettant de l'obtenir d'une manière intermittente: Un des plus commodes est l'appareil de Kipp (fig. 1). On fait passer le gaz dans un flacon laveur contenant de l'eau. On peut aussi se servir de

la solution aqueuse d'acide sulfhydrique ; mais cette dernière est d'un emploi restreint, à cause de la faible solubilité de ce gaz, l'eau n'en dissolvant que trois volumes environ à la température ordinaire. En outre, cette solution s'altère rapide-

ment sous l'influence de l'oxygène de l'air, lequel se substitue au soufre qui se précipite en forment de l'eau. Cependant, on peut la conserver longtemps, sans qu'elle se trouble; à l'abri de la lumière, dans un flacon en verre noir.

L'acide sulfhydrique est d'un emploi très fréquent pour la précipitation d'un grand nombre de sulfures métalliques ; il est utilisé dans certains cas comme réducteur.

ACIDE CHLORHYDRIQUE. -- L'acide chlorhydrique doit être volatilisable sans résidu. Il ne doit pas, après dilution, bleuir de suite par l'addition de quelques gouttes d'une solution d'*iodure de potassium* (exempt d'iodate, p. 10) et d'*eau amidonnée*, ce qui indiquerait la présence du chlore libre. -- Le *chlorure de baryum* ne doit y donner naissance à aucun précipité (acide sulfurique) même après addition d'acide azotique (acide sulfureux) ; pour faire l'essai de l'acide chlorhydrique par le chlorure de baryum, il est indispensable d'opérer sur l'acide chlorhydrique étendu d'eau, le chlorure de baryum étant insoluble dans l'acide concentré et se précipitant de sa solution par l'addition de ce dernier. -- L'*hydrogène sulfuré* (arsenic), les *ferro* et *ferricyanure de potassium* (fer) n'y doivent donner aucun changement.

ACIDE AZOTIQUE. -- L'acide azotique ne doit pas donner de résidu par évaporation. -- Etendu d'eau, il ne doit pas précipiter les *azotates d'argent et de baryte* ; l'addition de l'eau dans l'essai de l'acide azotique par l'azotate de baryte est aussi nécessaire que dans l'essai de l'acide chlorhydrique par le chlorure de baryum, l'azotate de baryte étant insoluble dans l'acide azotique concentré. -- Exposé à la lumière, l'acide azotique se colore en jaune, par suite d'une décomposition partielle donnant lieu à une production d'acide hypoazotique ; cette altération n'empêche pas cependant, le plus souvent, l'emploi de l'acide azotique.

EAU REGALE. -- L'eau régale se prépare ordinairement au moment d'en faire usage, en mélangeant trois parties d'acide chlorhydrique avec une partie d'acide azotique. Du reste, il importe peu, en général, que ces proportions soient rigoureusement observées.

ACIDE SULFURIQUE. -- Cet acide est employé concentré ou étendu; on devra donc avoir un flacon d'acide sulfurique ordinaire et un flacon contenant de l'acide étendu d'eau au dixième environ, en volume, que l'on prépare en versant dans un ballon renfermant de l'eau, et agitant constamment, un volume déterminé d'acide concentré, puis ajoutant de l'eau en quantité suffisante pour obtenir la concentration voulue.

L'acide sulfurique doit être incolore, ou à peine coloré sous l'influence des poussières organiques. Étendu d'eau, il ne doit donner sous l'action d'un courant lent et prolongé d'*hydrogène sulfuré* aucun précipité ni aucune coloration (plomb, arsenic): -- Si l'on verse une petite quantité d'acide concentré dans un tube à essai, et au-dessus, une solution de *sulfate de protoxyde de fer*, la couche de séparation ne doit pas être colorée (acide azotique, produits nitrés). Il doit pouvoir être volatilisé complètement, et sans résidu.

ACIDE AZOTIQUE. -- Cet acide ne doit pas donner de résidu par évaporation. -- Dilué, il ne doit pas précipiter les *azotates d'argent et de baryte*, ni par ce dernier additionné d'*acide azotique* (acide sulfureux).

3. Ammoniaque et Sels ammoniacaux. -- AMMONIAQUE. -- L'ammoniaque ne doit pas donner de résidu par évaporation. -- Chauffée avec de l'*eau de chaux*, elle ne doit donner naissance à aucun trouble qui indiquerait la présence de carbonate d'ammoniaque. L'absence de ce dernier est importante à constater, car de l'ammoniaque plus ou moins carbonatée

précipiterait les sels terreux, ce qui pourrait donner lieu à des erreurs dans les analyses. -- Etendue d'eau et saturée par l'acide azotique, elle ne doit pas donner de précipité avec les *azotates d'argent et de baryte*. -- L'*acide sulfhydrique* n'y doit pas produire de coloration.

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE. -- Le sulfhydrate d'ammoniaque a deux usages distincts. On s'en sert, en premier lieu, pour précipiter, à l'état de sulfures, certains métaux dont les sels ne sont pas précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide, tels que le zinc, le manganèse, le nickel, le cobalt ; et, en second lieu, pour dissoudre certains sulfures précipitables par l'hydrogène sulfuré, tels que les sulfures d'arsenic, d'étain, d'antimoine, d'or, qui, jouant le rôle de sulfures acides, forment avec le sulfhydrate d'ammoniaque basique des sulfosels solubles.

Il se prépare avec l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque : on divise celle-ci en deux parties ; on fait passer jusqu'à refus le gaz sulfhydrique fourni par l'appareil de Kipp (fig. 1) dans la première portion, ce qui donne du sulfhydrate de sulfure AzH^4SH , puis on y ajoute la deuxième portion, qui peut sans inconvénient être un peu plus considérable que la première.

Le sulfhydrate d'ammoniaque récemment préparé est incolore, mais il ne tarde pas à se colorer sous l'action de l'air, en formant d'abord un bisulfure avec mise en liberté d'ammoniaque :



Il se produit ensuite des sulfures de plus en plus sulfurés et finalement de l'hyposulfite. A partir d'un certain degré d'altération, le soufre mis en liberté se sépare par cristallisation. On ne doit pas faire usage de sulfhydrate trop altéré ; mais le réactif chargé de soufre convient cependant pour dissoudre

les sulfures acides produits par l'acide sulfhydrique. Il serait bon d'employer un sulfhydrate récent pour effectuer les précipitations et de faire une solution de soufre dans ce dernier pour redissoudre les sulfures. A la vérité, le sulfhydrate partiellement altéré, tel qu'on, le trouve généralement dans les flacons, peut convenir pour ces deux usages.

La solution, quand elle est peu colorée, ne doit pas précipiter par l'acide chlorhydrique, ce qui indiquerait la présence de métaux en dissolution, ou tout au moins ne doit donner qu'un trouble laiteux de soufre. -- Elle ne doit pas laisser de résidu après calcination, ni précipiter le *chlorure de calcium* ce qui indiquerait la présence de carbonate d'ammoniaque, lequel aurait le même inconvénient que dans l'ammoniaque.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE. -- Il ne doit pas laisser de résidu à la calcination, ni donner aucune réaction par *l'acide sulfhydrique* et par *l'azote de baryte*.

CARBONATE D'AMMONIAQUE. -- Il est avantageux de préparer ce réactif au laboratoire, le sel du commerce n'ayant pas une composition définie. On prend un volume déterminé d'ammoniaque pure ; on l'étend de trois volumes d'eau, et l'on sature jusqu'à refus par l'acide carbonique fourni par un appareil de Kipp (fig. 1) le liquide contenu dans un flacon bouché. Il se forme ainsi du bicarbonate d'ammoniaque que l'on transforme en carbonate neutre par l'addition d'un volume d'ammoniaque égal au premier.

Le réactif ne doit pas laisser de résidu par volatilisation, ni précipiter par le *sulfhydrate d'ammoniaque*, ni par les *azotates de baryte* et d'*argent*, après sursaturation par l'acide azotique.

MOLYBDATE D'AMMONIAQUE. -- C'est le réactif des acides phosphorique et arsénique. On l'emploie en solution fortement acidulée par l'acide azotique que l'on prépare en dissolvant 75

grammes de sel cristallisé dans de l'eau tiède, complétant un demi-litre avec de l'eau froide et versant cette liqueur dans un demi-litre d'acide azotique de densité 1,2. Il se forme un précipité qui se redissout ensuite.

Au bout d'un temps assez long, ce réactif s'appauvrit en acide molybdique et il se dépose dans le fond des flacons des croûtes cristallines jaunes, de la couleur du phosphomolybdate d'ammoniaque, qui sont constituées par un hydrate de l'acide molybdique. Elles se dissolvent facilement dans l'ammoniaque, et l'on peut ainsi, lorsqu'elles se sont accumulées dans les flacons, s'en servir pour préparer du molybdate d'ammoniaque cristallisé.

ACETATE D'AMMONIAQUE. -- Il doit être neutre au tournesol et ne pas être précipité par les *azotates de baryte et d'argent* (du moins, pour ce dernier, en solution étendue).

OXALATE D'AMMONIAQUE. -- Ce sel, qui est le réactif des sels de chaux, ne doit pas donner de résidu à la calcination.

4. Potasse et sels de potasse. -- POTASSE. -- La potasse en solution ne doit pas faire effervescence par l'action des acides, ce qui montrerait qu'elle est fortement carbonatée. -- Diluée et saturée par l'acide azotique, elle ne doit précipiter ni par les *azotates de baryte et d'argent*, ni par le *molybdate d'ammoniaque*. -- Elle ne doit pas précipiter par le *chlorhydrate d'ammoniaque* ajouté en excès à chaud (alumine) ; ce dernier caractère est important à constater, la présence de l'alumine dans la potasse étant fréquemment une cause d'erreur dans les analyses. En réalité, une solution ancienne, conservée dans un flacon de verre, contient toujours un peu d'alumine. -- Elle ne doit pas être colorée par l'*acide sulfhydrique*, avant et après neutralisation.

IODURE DE POTASSIUM. -- L'iodure de potassium doit être exempt d'iodate. On vérifiera l'absence de ce corps en acidulant la solution avec quelques gouttes d'*acide acétique* et ajoutant de l'*eau amidonnée*. Il ne doit pas se produire de coloration immédiate.

CYANURE DE POTASSIUM. -- On ne doit employer que des solutions incolores et n'ayant pas subi une altération manifestée par une coloration plus ou moins brune. Il est bon de conserver ce réactif solide et de ne le dissoudre qu'au moment d'en faire usage.

FERROCYANURE DE POTASSIUM.

FERRICYANURE DE POTASSIUM. -- Ce réactif doit être conservé à l'état solide ; on en dissout dans l'eau un fragment, chaque fois que l'on veut en faire usage, après l'avoir lavé deux ou trois fois avec un peu d'eau.

La solution récente de ce sel ne doit pas précipiter les *sels de peroxyde de fer*, ni les colorer en bleu.

SULFOCYANATE DE POTASSE. -- La solution doit rester incolore après addition d'acide chlorhydrique pur.

BICROMATE DE POTASSE.

PYRO-ANTIMONIATE ACIDE DE POTASSE. -- Ce réactif, assez infidèle des sels de soude a été indiqué par Frémy. Il sert à caractériser les sels de sodium par la production d'un pyro-antimoniate acide de soude $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, qui est insoluble. Il se prépare en projetant par petites portions, dans un creuset chauffé au rouge, un mélange de 10 grammes d'antimoine pulvérisé et de 40 grammes d'azotate de potasse et le maintenant au rouge une demi-heure. Il se forme de l'antimoniate de potasse que l'on retire du creuset chaud avec une spatule de

fer. La matière refroidie est pulvérisée, mélangée avec son poids de carbonate de potasse et chauffée au rouge dans le même creuset. Il se forme du pyro-antimoniante neutre de potasse $K_4Sb_2O_7$, qui n'est stable qu'en présence d'un excès d'alcali ; en présence de l'eau, il se décompose en alcali et pyro-antimoniante acide $K_2H_2Sb_2O_7$. Le mélange provenant de la fusion avec le carbonate de potasse est pulvérisé après refroidissement et lavé à l'eau froide pour enlever complètement l'excès de carbonate alcalin.

On ne doit employer ce réactif qu'en solution récente. Cette solution, en effet, s'altère rapidement en se transformant en antimoniante monobasique qui ne précipite pas les sels de soude.

A cause de la longueur de la préparation du réactif que l'on ne trouve, d'autre part, dans le commerce que plus ou moins impur, plusieurs modifications du réactif de Frémy ont été proposées (oxydation du chlorure antimonieux par le permanganate de potasse ; action de l'ammoniaque sur le sulfure d'antimoine, avec production de pyro-antimoniante d'ammoniaque). Nous citerons la modification de Bougault, qui, pas plus que les précédentes, ne donne un réactif stable ; mais comme la préparation est très rapide, on pourra l'effectuer au moment de l'usage :

On mélange 10cc d'une solution de potasse pure (1/3 en poids) et 45cc d'eau oxygénée à 10 vol. On ajoute 1 gramme de chlorure antimonieux et l'on chauffe doucement. Le précipité d'abord formé se dissout peu à peu, en même temps que se produit un dégagement d'oxygène au bout de cinq à dix minutes, la solution est presque complète et il ne reste qu'un dépôt amorphe, léger, que l'on sépare par filtration, après refroidissement.

5. Soude et sels de soude. -- SOUDE. -- Mêmes essais que pour la potasse.

SULFURE DE SODIUM. -- On dissout le sulfure cristallisé. -- Ce réactif remplace quelquefois le sulfhydrate d'ammoniaque pour la redissolution des sulfures métalliques. Son emploi est avantageux, en l'absence des sels mercuriques, dans le cas où l'on se trouve en présence du sulfure de cuivre, lequel n'est pas tout à fait insoluble dans le sulfhydrate (1).

Mêmes essais que pour le sulfhydrate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique et le chlorure de calcium.

Ce réactif s'oxyde rapidement sous l'influence de l'air avec production d'hyposulfite de soude, que l'on peut manifester par la mise en liberté de soufre sous l'action des acides.

SULFATE DE SOUDE.

CARBONATE DE SOUDE. -- Il ne doit donner, après sursaturation par l'acide azotique, aucun trouble ni coloration par l'*azotate d'argent*, ce qui indiquerait la présence de chlorures ou de sulfures, non plus que par l'*azotate de baryte*, par le *molybdate d'ammoniaque*, par le *ferrocyanure de potassium*. -- Sursaturé par l'acide chlorhydrique et évaporé à sec, il doit donner un résidu entièrement soluble dans l'eau (silice). -- Enfin on doit vérifier l'absence d'arsenic en l'introduisant dans l'appareil de Marsh, après sursaturation par l'acide sulfurique pur.

PHOSPHATE DE SOUDE. -- Il doit donner avec les *azotates de baryte et d'argent* un précipité entièrement soluble dans l'acide azotique étendu.

BORAX. - Il sert dans les essais par voie sèche au chalumeau. On doit vérifier qu'il donne une perle limpide. On

1 Le sulfure mercurique est notablement soluble dans le sulfure de sodium. On fera usage du sulfhydrate d'ammoniaque, si la liqueur renferme, en même temps que des sels de cuivre, des sels mercuriques; dont on peut facilement constater la présence en traitant, au préalable, par du protochlorure d'étain, une petite portion de la liqueur primitive acidulée par l'acide chlorhydrique (p. 56).

recommande quelquefois d'employer ce réactif fondu ; il est plus commode de se servir de borax ordinaire concassé en petits fragments, qui adhèrent mieux au fil de platine chauffé, le boursoufflement qui se produit par déshydratation du borax ne gênant en aucune façon la production de la perle.

ACETATE DE SOUDE. -- Mêmes essais que pour l'acétate d'ammoniaque.

6. Chaux, baryte et sels terreux. -- EAU DE CHAUX -- L'eau de chaux se prépare en éteignant la chaux vive, et en introduisant la chaux éteinte dans un flacon que l'on remplit d'eau distillée, purgée d'acide carbonique par l'ébullition. On rejette les premières portions que l'on remplace par de l'eau bouillie, en agitant chaque fois, jusqu'à ce que la liqueur sursaturée par l'acide azotique ne précipite plus par les *azotates d'argent* et de *baryte*.

EAU DE BARYTE. -- L'eau de baryte se prépare en projetant des fragments de baryte caustique dans de l'eau chaude la dissolution se produit avec un dégagement de chaleur qui détermine l'ébullition du liquide. Ce dernier est filtré bouillant dans un grand flacon ; de l'hydrate de baryte cristallise par refroidissement. Si l'on a soin de remplir le flacon avec de l'eau bouillie à mesure qu'on prélève une portion du liquide et d'agiter de temps en temps, ce flacon pourra fournir, pendant longtemps, de l'eau de baryte saturée.

L'eau de baryte saturée à la température ordinaire contient presque autant de baryte qu'une solution saturée d'azotate de baryte. On peut du reste, si l'on veut obtenir des solutions plus concentrées de baryte, les préparer à chaud au moment d'en faire usage.

L'eau de baryte, sursaturée par l'acide nitrique, ne doit pas donner de précipité avec l'*azotate d'argent*.

CHLORURE DE CALCIUM.

SULFATE DE CHAUX. -- On se sert d'une solution saturée, en présence d'un excès de sel. Au lieu d'employer le sulfate de chaux précipité, il est préférable d'avoir recours au gypse naturel dont on introduit dans le flacon quelques lames détachées par clivage. Il suffit, à mesure que l'on fait usage de la solution, de compléter de temps en temps le volume avec de l'eau.

CHLORURE DE BARYUM. -- La solution précipitée par un excès d'*acide sulfurique*, filtrée et évaporée, ne doit pas donner de résidu fixe.

AZOTATE DE BARYTE. -- Même essai. -- Ce sel ne se dissout pas dans 10 parties d'eau. On pourra donc laisser dans le flacon des cristaux pour maintenir la solution saturée.

ACETATE DE BARYTE. -- Ce sel remplace quelquefois le précédent, à cause de sa plus grande solubilité, ou lorsqu'on ne veut pas introduire d'acide minéral dans les liqueurs. Mais son emploi est désavantageux pour la précipitation de l'acide sulfurique, car il donne un précipité plus ou moins colloïdal, dont la séparation par filtration est difficile et quelquefois impossible.

CHROMATE DE STRONTIANE. -- La dissolution sert à caractériser les sels de baryte qu'elle précipite. C'est un sel très peu soluble. On emploiera une dissolution maintenue à l'état de saturation, comme pour le sulfate de chaux.

SULFATE DE MAGNESIE. -- Sa solution, additionnée de *chlorhydrate d'ammoniaque* ne doit pas se troubler par l'*ammoniaque* (alumine), ni par le *carbonate d'ammoniaque* (terres). Elle ne doit donner aucune réaction avec le *sulphydrate d'ammoniaque*.

7. Sels métalliques. -- PERCHLORURE DE FER. -- Il ne doit pas précipiter, ni être coloré en bleu, par le *ferricyanure*, ni mettre en liberté le brome dans les *bromures alcalins*, ce qui indiquerait la présence du chlore libre ; on fera ce dernier essai en agitant la solution, additionnée d'une goutte de bromure de potassium, avec un peu de chloroforme ; ce liquide doit rester incolore.

On prépare ce réactif en dissolvant des pointes de fer dans l'acide chlorhydrique pur, en ayant soin que le fer soit en excès, et prolongeant le contact. La solution de protochlorure ainsi obtenue est filtrée et traitée par un courant de chlore lavé à l'eau, jusqu'à ce qu'une portion ne soit plus colorée en bleu par le ferricyanure de potassium. On chasse le chlore en excès par un courant d'air prolongé que l'on dirige dans la liqueur chauffée à une température ne dépassant pas 50 degrés ; au delà de cette température, la solution se décompose, brunit et devient précipitable par certains sels, tels que le chlorure de sodium. On dilue enfin la liqueur de manière à l'amener à une concentration convenable, concentration qu'il est bon de connaître d'une manière approximative et que l'on pourra déduire du poids du fer dissous dans l'acide chlorhydrique.

SULFATE DE PROTOXYDE DE FER. -- Ce sel doit s'employer en solution récente. Il convient donc de le conserver à l'état solide et de ne le dissoudre qu'au moment d'en faire usage.

PROTOCHLORURE D'ÉTAIN. -- On le dissout dans un flacon contenant un dixième d'acide chlorhydrique ; on peut aussi le préparer en dissolvant de l'étain dans de l'acide chlorhydrique tiède ; la dissolution se fait lentement, on dilue ensuite avec de l'eau. Il est bon, pour empêcher l'oxydation du réactif, d'introduire dans le flacon une baguette d'étain qui en occupe toute la longueur.

ACETATE DE PLOMB. -- La solution additionnée d'un excès de

carbonate d'ammoniaque et filtrée ne doit pas avoir de coloration bleue (cuivre).

SOUS-ACETATE DE PLOMB. -- Ce réactif doit être maintenu dans un flacon bien bouché, l'acide carbonique de l'air en précipitant du carbonate de plomb.

SULFATE DE CUIVRE. -- La solution ne doit pas laisser de résidu fixe après précipitation par l'*acide sulfhydrique*, ni être précipitée par l'*ammoniaque* et le *sulphydrate d'ammoniaque*.

BICHLORURE DE MERCURE, en solution saturée.

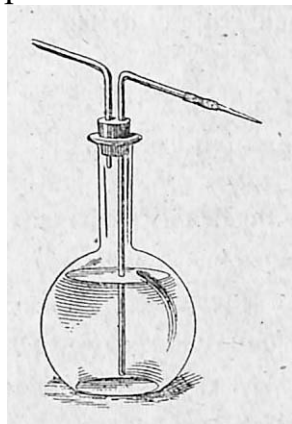
AZOTATE D'ARGENT. -- La solution doit être neutre au tournesol ; précipitée par l'acide chlorhydrique étendu, elle ne doit pas laisser de résidu à l'évaporation. On pourra se servir d'une solution au centième.

CHLORURE D'OR. -- On pourra se servir d'une solution diluée.

CHLORURE DE PLATINE. -- Il est bon de connaître approximativement la concentration de ce réactif, qu'on doit généralement employer en excès. Les liqueurs et les précipités provenant d'essais par le chlorure de platine doivent être soigneusement réunis, le platine pouvant être facilement extrait de ces résidus par les méthodes ordinaires de séparation.

8. Dissolvants neutres. -- EAU DISTILLEE. -- L'eau distillée que l'on conserve ordinairement dans des pissettes ou fioles à laver (fig. 2), ne doit pas donner le moindre résidu par l'évaporation de quelques gouttes sur une lame de platine. -- L'*hydrogène sulfuré* n'y doit donner naissance à aucun précipité ni coloration, ce qui indiquerait la présence du plomb, du cuivre ou du fer. -- Elle ne doit pas précipiter non plus par l'*azotate*

d'argent, ni par le *chlorure de baryum*, ni par l'*oxalate d'ammoniaque* (chlorures, sulfates, sels de chaux). -- L'*iodure double de mercure et de potassium* additionné de *potasse* (réactif de Nessler, p. 89) ne doit pas la colorer en jaune, ce qui aurait lieu si elle contenait des traces d'ammoniaque. -- On s'assure de l'absence des matières organiques en portant à l'ébullition un certain volume additionné de quelques gouttes d'une solution de *carbonate de soude* et d'une goutte de *permanganate de potasse* étendu ; la liqueur ne doit pas



se décolorer. -- Enfin, on peut vérifier l'absence d'acide carbonique dissous, en y versant de l'*eau de chaux* ; la liqueur doit rester limpide.

Fig. 2. -- FiOLE à laver

ALCOOL. -- L'alcool doit être débarrassé par distillation des matières fixes qu'il peut tenir en dissolution.

ETHER. -- L'éther s'emploie, soit tel qu'on de trouve dans le commerce, c'est-à-dire plus ou moins mélangé à de l'alcool, soit débarrassé de cet alcool par trois ou quatre lavages à l'eau, Opérés dans un grand flacon avec de l'eau que l'on décante au moyen d'un siphon, en ayant soin d'agiter vigoureusement avant chaque décantation. Pour éviter la perte d'éther occasionnée par ces lavages, par suite de la solubilité dans l'eau, on peut chauffer les eaux de lavage dans un grand ballon, communiquant avec un réfrigérant. L'éther étant moins soluble à chaud qu'à froid, l'échauffement détermine la séparation de la plus grande partie, dans une couche supérieure. L'éther ainsi séparé, ou restant en dissolution, passe dans les premières portions distillées que l'on recueille et dans lesquelles on sépare l'éther de la partie aqueuse. On le réunit à l'éther non lavé.

CHLOROFORME. -- On. doit vérifier qu'il n'a pas de réaction acide sur le tournesol et qu'il est volatil sans résidu.

SULFURE DE CARBONE. -- Le sulfure de carbone doit, de même, se volatiliser sans laisser de résidu.

9. Réactifs divers. -- EAU DE CHLORE. -- Ce réactif se prépare en faisant passer pendant quelque temps dans de l'eau un courant de chlore lavé dans un flacon contenant de l'eau. L'eau chlorée doit être conservée dans des flacons en verre noir ; elle doit avoir une odeur nette de chlore.

EAU IODEE. -- On met quelques cristaux d'iode dans le fond d'un flacon rempli d'eau.

INDIGO. On dissout l'indigo pulvérisé dans l'acide sulfurique fumant, en l'ajoutant par petites portions pour éviter un échauffement ; on verse ensuite la solution dans de l'eau, en ayant soin d'agiter.

EAU AMIDONNEE. -- L'eau amidonnée ne tarde pas à s'altérer sous l'influence des ferments atmosphériques, et, au bout de quelques jours, elle n'est plus colorée en bleu par l'action de l'iode. On peut cependant préparer une liqueur beaucoup moins altérable en mêlant 5 grammes de fécule de pommes de terre avec 2 ou 3 centigrammes d'iodure rouge de mercure, délayant le mélange dans un peu d'eau et jetant la bouillie dans un litre d'eau à l'ébullition. La petite quantité de mercure ainsi introduit empêche l'altération sans troubler les résultats analytiques.

TEINTURE DE TOURNESOL. -- On la prépare en faisant bouillir avec de l'eau du tournesol en pains, tel qu'on le trouve dans le commerce. Mais la liqueur filtrée ainsi obtenue, qui est d'une

couleur bleue intense, a une réaction très alcaline ; elle exige une certaine quantité d'acide pour virer au rouge, et manque de sensibilité. La teinture de tournesol employée comme réactif doit avoir une couleur intermédiaire entre le rouge et le bleu et pouvant virer nettement, aussi bien par l'action des bases que par l'action des acides. Pour obtenir la teinture de tournesol *sensible*, on acidifie avec un excès d'acide sulfurique la liqueur obtenue comme précédemment, et on la porte à l'ébullition afin de chasser l'acide carbonique des carbonates ; on la partage ensuite en deux parties. La première est ramenée au bleu avec de l'eau de baryte versée avec précaution, puis mélangée à la deuxième. On partage de nouveau en deux cette nouvelle liqueur, encore acide et rouge, et l'on recommence de la sorte jusqu'à ce qu'on ait obtenu une teinture violette qui vire au rouge ou au bleu sous l'influence d'une trace d'acide ou d'alcali. On y ajoute d'ordinaire son volume d'alcool pour aider à sa conservation.

La teinture de tournesol contenue dans des flacons bien bouchés se décolore au bout d'un certain temps. Au contact de l'air, le liquide se recoloré. Sa décoloration est due à un ferment qui devient anaérobie en vase clos et réduit la matière bleue en une matière oxydable qui reprend sa couleur sous l'action de l'oxygène. Dans des vases stérilisés, la décoloration n'a pas lieu.

PHENOL-PHTALEINE. -- On l'emploie en solution au centième environ dans l'alcool faible. On ajoute goutte à goutte à cette solution de l'eau de baryte, jusqu'à ce que l'on obtienne une très légère coloration rosée persistante. C'est un réactif très sensible qui remplace souvent la teinture de tournesol. Il passe au rouge sous l'action des alcalis et les acides le décolorent. Cette décoloration est produite par l'acide carbonique lui-même.

Aussi une liqueur contenant de la phtaléine et rougie sous l'influence d'une trace d'alcali ne tarde-t-elle pas à se décolorer

par l'action de l'acide carbonique de l'air. On ne doit pas oublier que ce réactif ne doit pas être employé en présence des *sels ammoniacaux*.

VIOLET D'ANILINE. -- Nous ferons, dans certains cas, usage de cette matière colorante, en solution aqueuse. Le violet d'aniline passe au vert sous l'action des acides minéraux et permet de constater la présence de ces derniers dans une liqueur.

En présence de très petites quantités d'acides, le réactif ne change pas de couleur, ou passe seulement au bleu, résultat qui peut être produit aussi par les acides organiques. La couleur verte ne s'obtient qu'avec les liquides contenant une proportion notable d'un acide minéral libre ; aussi disparaît-elle par la dilution et est-elle remplacée successivement par la couleur bleue, puis violette.

ORANGE N° 3. -- Cette matière colorante permet, comme la précédente, mais avec beaucoup plus de précision de rechercher les acides minéraux, en présence des acides organiques ; elle donne une coloration rouge avec les acides minéraux. On devra faire usage d'un orangé préparé spécialement pour réactif et vérifier sa sensibilité, les matières colorantes que l'on trouve sous ce nom dans le commerce étant souvent des mélanges qui ne donnent que des indications beaucoup moins précises que l'*orangé n° 3*. On pourra employer cette solution aqueuse saturée et sensibilisée.

PAPIERS REACTIFS. -- Citons enfin, pour terminer cette liste, le *papier de tournesol*, rouge ou bleu, qui doit être préparé avec des teintures de tournesol ne contenant que de très faibles excès d'acide ou d'alcali ; ce qui a rarement lieu pour les papiers que l'on trouve dans le commerce ; le papier de tournesol sensible doit être préparé au laboratoire avec des teintures sensibilisées. -- On emploie aussi quelquefois le *papier de curcuma* et le papier à l'*acétate de plomb*.

CHAPITRE II

OPERATIONS DIVERSES USITEES DANS L'ANALYSE QUALITATIVE

10. PULVERISATION. -- Nous n'insisterons pas sur cette opération que l'on effectue avec des mortiers de diverses substances (porcelaine, agate, acier) et que l'on complète, souvent par le *tamissage*.

11. DISSOLUTION. -- La dissolution est une opération préalable qui doit le plus souvent précéder l'analyse. Elle peut servir quelquefois de procédé de séparation ; exemple : soit un mélange de chlorure de sodium, de carbonate de chaux et de sulfate de baryte ; l'eau dissoudra le premier, l'acide chlorhydrique le second, le troisième restera comme résidu ; il y a lieu, bien entendu, de distinguer la solution purement physique, telle que celle du chlorure de sodium dans l'eau, de celle qui ne se produit que par une réaction chimique telle que celle du carbonate de chaux dans l'acide chlorhydrique avec élimination d'acide carbonique.

On distingue les dissolvants neutres dont le plus employé est l'eau, les dissolvants acides, les dissolvants alcalins.

12. DESAGREGATION. -- C'est une opération permettant d'amener à l'état soluble des substances insolubles dans l'eau, les acides et les alcalis, soit en déterminant une transformation complète dans la composition chimique de ces corps, soit en produisant un simple changement moléculaire.

Comme exemple du premier cas, nous citerons le sulfate de baryte ; chauffé avec du carbonate de potasse, il se transformera en carbonate terreux, avec production de sulfate alcalin ; le carbonate de baryte résultant, débarrassé du sulfate de potasse par des lavages à l'eau, sera entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu. -- De même pour les silicates insolubles.

Comme exemple de changement moléculaire, nous citerons l'oxyde de chrome obtenu par l'action de l'ammoniaque sur un sel de chrome. Le précipité vert ainsi produit est très facilement soluble dans les acides, mais il devient insoluble après calcination. On peut facilement le transformer en chromate alcalin. Il suffit de le chauffer au rouge dans un creuset de platine avec un carbonate alcalin et de l'azotate de potasse, ou même de le fondre simplement avec un carbonate alcalin au contact de l'air. Le produit repris par l'eau, sursaturé par un acide et traité par l'alcool, donne une solution verte, dans laquelle l'ammoniaque précipite l'oxyde de chrome à l'état soluble dans les acides.

De même l'alumine, facilement soluble, quand elle est obtenue par précipitation, devient encore, après avoir été fortement, calcinée, insoluble dans les acides, comme le sont les diverses variétés naturelles (corindon, saphir, rubis). L'alumine artificielle calcinée et l'alumine naturelle, chauffées au rouge avec un carbonate alcalin, seront changées en aluminate alcalin, soluble dans l'eau, dans la solution duquel on pourra ensuite séparer l'alumine, soluble dans les acides, par addition successive d'un acide et d'ammoniaque, ou par addition de chlorhydrate d'ammoniaque, ou simplement par l'action d'un courant d'acide carbonique.

On peut encore attaquer les acides insolubles, tels que l'alumine calcinée ou le corindon, en les chauffant dans un creuset de platine avec 12 à 15 p. de bisulfate de potasse. On chauffe d'abord doucement pour transformer ce dernier sel en pyrosulfate, transformation qui se fait avec perte d'eau et production de mousse. Quand elle est terminée, on élève la température ;

de l'anhydride sulfurique se dégage, et il se produit du sulfate neutre de potasse, moins fusible que le pyrosulfate, ce qui rend la masse pâteuse. On continue à chauffer, jusqu'à ce que l'oxyde se dissolve complètement. La masse fondue contient finalement du sulfate de potasse et du sulfate d'alumine, solubles dans l'eau.

13. PRECIPITATION. -- On peut se servir d'un réactif solide, liquide ou gazeux. -- Comme réactif solide, nous citerons le Carbonate de baryte : ce corps, mis en présence d'une solution d'un sel de peroxyde de fer, en précipitera l'oxyde en se transformant en sel de baryte soluble ou insoluble. Les précipitations ainsi produites sont lentes et doivent être favorisées par l'agitation. -- Les réactifs liquides sont de beaucoup les plus nombreux. On doit s'assurer que la précipitation est complète en ajoutant une goutte du réactif dans la liqueur éclaircie par le repos ; mais on doit éviter d'en ajouter en trop grand excès, qui, souvent, peut dissoudre une partie du précipité, et dont l'introduction dans la liqueur filtrée peut être une cause de gêne et même d'erreur pour les déterminations ultérieures. La précipitation se fait à froid ou à chaud. -- Enfin, nous citerons comme réactif gazeux, l'hydrogène sulfuré, qui est un des plus usités et dont l'emploi présente un grand avantage sur celui de sa dissolution.

14. SEPARATION DES PRECIPITES. -- Les précipités étant formés il faut les séparer des liqueurs par filtration et les laver pour entraîner les matières dissoutes qui les accompagnent. Cette séparation doit être rigoureuse dans les dosages ; il n'est pas toujours nécessaire qu'elle soit aussi complète dans les opérations qualitatives. Quoi qu'il en soit, on doit chercher à économiser autant que possible l'eau de lavage ; pour diminuer la durée des filtrations et éviter l'action dissolvante de l'eau sur les précipités ; on obtiendra ce résultat, soit dans les filtrations, soit dans les décantations, en faisant écouler la plus grande

quantité possible du liquide qui baigne le précipité avant d'ajouter de nouveau de l'eau pour laver ce dernier.

On se sert de filtres de papier blanc non collé ; il serait bon de se servir toujours de papier lavé aux acides, les papiers ordinaires pouvant abandonner aux liqueurs acides des quantités plus ou moins grandes de sels calcaires. Dans les analyses quantitatives, on ne doit faire usage que de papiers ne contenant qu'une quantité de matières minérales extrêmement faible ou même négligeable ; mais le prix en est assez élevé, aussi se sert-on généralement de papier à filtrer ordinaire dans les analyses qualitatives ; toujours est-il bon d'essayer ce papier qualitativement et de vérifier, par les procédés ordinaires, que les liqueurs acides ne lui enlèvent pas de quantités sensibles de matières calcaires.

Les filtres que l'on emploie peuvent être à plis ou sans plis ; mais les derniers ne sont guère employés que pour les dosages, et l'on se sert généralement dans les opérations qualitatives de filtres à plis, qui sont plus rapides, la surface qu'ils présentent aux liquides étant plus considérable.

Le filtre est placé dans un entonnoir qui doit toujours le dépasser.

Le lavage des précipités, pour être rigoureux doit être fait par décantation, les liqueurs décantées étant jetées successivement, après filtration complète de la liqueur, précédente, sur le filtre, dans lequel on n'entraîne le précipité que lorsque le lavage est terminé. Mais, pour les essais qualitatifs, qui exigent une séparation moins rigoureuse, on peut opérer ainsi qu'il suit : le précipité est versé sur le filtre avec le liquide qui le baigne, et l'on recueille la liqueur filtrée que l'on met à part, sans l'étendre d'eau, pour les essais ultérieurs. Une fois que tout le liquide est écoulé, on lave le précipité en le rassemblant dans le fond du filtre autant que possible, avec le jet d'une pissette ; on laisse égoutter à nouveau ; puis, on détache le filtre de l'entonnoir et on le pose sur quelques feuilles de papier buvard,

pour enlever les dernières portions de liquide. Il est bon, en général, de ne pas s'en tenir là, et de soumettre le précipité à un nouveau lavage en remplaçant le filtre dans l'entonnoir, perçant le fond avec une baguette, détachant le précipité du filtre avec une fiole à jet, et le recevant dans un verre ; après avoir agité, on verse de nouveau sur un second filtre le liquide qui a entraîné le précipité. -- On devra dans certains cas que nous indiquerons dans la suite s'assurer que le lavage a été poussé assez loin, en essayant avec des réactifs appropriés la dernière eau de lavage. Dans d'autres cas, au contraire, le lavage des précipités peut être supprimé, après leur séparation par une filtration unique.

CHAPITRE III

ESSAIS PAR VOIE SECHE

Bien que nous nous proposons ici l'étude des procédés analytiques par voie humide, nous devons cependant dire un mot sur un certain nombre d'essais par voie sèche, auxquels nous aurons plusieurs fois l'occasion de recourir.

15. DU CHALUMEAU. -- Le chalumeau le plus simple consiste en un tube de fer conique recourbé à son extrémité ; le plus souvent, on fait usage d'un instrument plus compliqué, composé de deux pièces coniques s'adaptant perpendiculairement l'une sur l'autre, et dont la première porte une embouchure d'ivoire, la seconde un ajustage de platine. Toutes les flammes conviennent pour les essais au chalumeau, même celle donnée par un bec Bunsen, lorsque la virole inférieure en est complètement fermée. On doit tout d'abord apprendre à produire avec le chalumeau un jet continu ; pour cela, il faut que l'air soit insufflé directement par les joues et non par les poumons. On doit donc s'habituer à maintenir ses joues gonflées d'air, tout en respirant normalement par le nez.

On peut produire avec le chalumeau soit la *flamme* dite d'*oxydation*, soit la *flamme de réduction* ; la première en introduisant le bec du chalumeau dans l'intérieur de la flamme et en soufflant fortement, la seconde en le plaçant en dehors de la flamme et soufflant d'une manière modérée. C'est la pointe

brillante du cône intérieur et non l'extrémité de la flamme que l'on devra diriger sur les corps que l'on voudra réduire à la flamme de réduction.

Le chalumeau peut être très avantageusement remplacé par la lampe à gaz dont on fait usage dans les laboratoires pour le travail du verre. On obtient ainsi très commodément une flamme oxydante ou une flamme réductrice, en réglant d'une manière convenable l'air qui est envoyé par la soufflerie.

16. ESSAIS DANS UN TUBE FERME. -- On pourra faire usage d'un tube à essai ordinaire, si l'on dispose de grandes quantités de matière ; on se servira, dans le cas contraire, d'un tube étroit fermé par un bout. On pourra ainsi constater divers phénomènes qui donneront d'utiles indications, quand on chauffera un corps dans le fond de ce tube : soit un dégagement de vapeur d'eau qui se condensera sur les parties froides (sels hydratés) et qui pourra être dans certains cas acide ou alcaline (phosphate d'ammoniaque) ; soit une sublimation d'un corps solide (sulfure d'arsenic) ; soit un dégagement gazeux d'oxygène (chlorate de potasse), d'acide carbonique (bicarbonates), de vapeurs rouges (azotate de plomb) ; soit une carbonisation de la matière (composés organiques).

17. ESSAIS DANS UN TUBE OUVERT. -- On se sert d'un tube à gaz ordinaire, coudé légèrement à 2 ou 3 centimètres de son extrémité. Les corps à essayer sont chauffés au sommet de l'angle de courbure ; le courant d'air qui s'établit dans le tube détermine une oxydation dont les produits sont plus ou moins caractéristiques ; c'est ainsi que les sulfures donnent de l'acide sulfureux, les arséniures de l'acide arsénieux.

18. ESSAIS SUR LE CHARBON. -- Ces essais se font en dirigeant la flamme d'oxydation ou de réduction du chalumeau sur les

corps à essayer que l'on a placés dans une petite cavité creusée à l'extrémité d'un morceau de charbon de bois. On peut ainsi observer certains phénomènes ; soit l'oxydation, par exemple, avec l'antimoine, l'auréole formée sur le charbon par le métal oxydé, ou l'incandescence de ce dernier ; soit de réduction, et c'est le cas le plus fréquent, par exemple la réduction d'un sel de plomb avec production d'un globule métallique. Pour déterminer ces réductions, on ajoute souvent aux substances pulvérisées un mélange de cyanure de potassium et de carbonate de potasse.

On peut aussi, soit sur le charbon, soit plus commodément sur une lame de platine, essayer l'action de quelques réactifs ; mais ce mode d'essai est assez limité. C'est ainsi qu'on obtiendra, en chauffant de l'alumine avec de l'azotate de cobalt, une coloration bleue, assez peu caractéristique du reste.

19. PERLES. -- On fait une petite boucle à l'extrémité d'un fil de platine (fig. 3) ; on la fait rougir sur un bec de gaz, et on

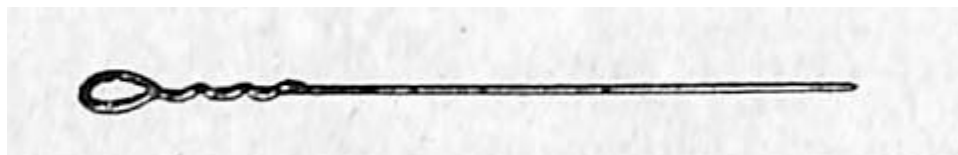


Fig. 3. -- Fil de platine recourbé en boucle.

la plonge encore chaude dans du borax grossièrement pulvérisé dont quelques fragments se fixent sur la boucle de platine. Si l'on chauffe de nouveau celle-ci au chalumeau, le borax, après avoir perdu son eau de cristallisation et s'être plus ou moins boursoufflé, se fond en une perle limpide maintenue par les bords de la boucle. Si l'on touche avec cette perle encore chaude, le corps à essayer réduit en poudre, ou si on la trempe dans la solution, et si on chauffe de nouveau, le borax réagit sur les oxydes, les dissout en formant des borates fusibles et produisant des perles transparentes de diverses couleurs, lesquelles peuvent, du reste, changer après refroidisse-

ment, et être différentes, suivant qu'elles ont été produites au feu d'oxydation ou de réduction.

Il ne faut mettre sur la perle de borax que très peu de substance, pour que la coloration ne soit pas trop intense, ce qui empêcherait de la distinguer.

Le sel de phosphore (phosphate de soude et d'ammoniaque) sert de même, mais moins fréquemment que le borax, à produire des perles dans les essais par voie sèche.

Dans certains cas, les corps ne se dissolvent pas tout entiers dans la perle, et le résidu forme un squelette infusible (silice).

20. COLORATION DE LA FLAMME. -- On emploie la flamme d'oxydation du chalumeau, ou beaucoup plus commodément la flamme d'un bec Bunsen brûlant du gaz mélangé d'air. Si l'on introduit dans cette flamme un fil de platine imprégné d'un sel solide pulvérisé ou dissous, elle prend des colorations souvent caractéristiques : jaune, pour le sodium ; violette, pour le potassium ; rouge pour le strontium ; verdâtre; pour le baryum ; bleue, pour le cuivre ; etc. Ces colorations sont souvent masquées par celle de la soude, dont une trace donne à la flamme une teinte jaune ; on a recommandé, pour pouvoir constater, même en présence de la soude, la coloration produite par certains métaux, le potassium en particulier, de regarder la flamme à travers un verre bleu épais (verre de cobalt) ; la flamme serait cramoisie, malgré la présence de la soude ; à la vérité, nous n'avons pu tirer aucun résultat du verre bleu, et la coloration donnée à la flamme par un sel de sodium pur, nous a toujours paru cramoisie à travers un verre bleu, comme celle correspondant à un sel de potassium. Le fil de platine peut être remplacé avantageusement par un tortillon serré de papier buvard, dont on plonge la pointe dans la solution à examiner.

21. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE. -- Nous avons vu que les résultats que l'on peut tirer de la coloration de la flamme d'un bec

Bunsen par l'action des sels métalliques sont fort incertains, lorsque ces derniers ne sont pas absolument purs, et que les colorations données par certains métaux, même en proportion extrêmement faible, peuvent souvent masquer celles qui résulteraient d'autres métaux mélangés aux premiers dans des proportions considérables.

Il n'en est pas de même des résultats que l'on peut tirer d'une autre méthode d'une précision extrême, et au moyen de laquelle on peut, quand on a acquis une habitude suffisante, constater l'existence des plus faibles quantités d'un métal mélangé à de fortes proportions d'autres métaux. C'est la Méthode spectroscopique.

Rappelons-en le principe : si l'on examine à travers un prisme la flamme bleue d'un bec Bunsen brûlant du gaz. mélangé d'air, il ne se produit pas de spectre appréciable ; les métaux, ou leurs sels, étant placés dans la flamme font apparaître des raies brillantes dont les couleurs sont caractéristiques pour un même métal et qui occupent, dans le spectre, les positions déterminées et constantes.

Se fondant sur ce fait, Kirchhoff et Bunsen ont créé une nouvelle méthode d'analyse qualitative basée sur l'emploi du spectroscope. Nous allons d'abord donner une description rapide de cet instrument.

Au centre de l'appareil (fig. 4), un prisme de verre, et plus généralement un système de deux ou trois prismes, est posé verticalement. Trois tubes de lunette peuvent se mouvoir autour de ce prisme. Il est enfermé dans un tambour noirci percé de trois ouvertures en A, B et C. L'un des tubes porte une fente f , dont on peut faire varier l'ouverture au moyen d'une vis. Derrière cette fente brûle le bec Bunsen, dans la flamme duquel on introduit, au moyen d'une spirale ou d'un morceau de toile de platine mobile le long d'une tige verticale, des parcelles de la substance à essayer. Un objectif O, dont le foyer est en f , rend les rayons parallèles. Le faisceau réfracté est

reçu dans une petite lunette à réticule L, pouvant tourner autour de l'axe du prisme. En *m* est placé un micromètre horizontal éclairé par derrière au moyen d'une lampe et dont l'image se réfléchit sur la face d'émergence du prisme et se projette sur le spectre, de sorte que l'on peut voir avec quelles divisions coïncident les raies que l'on observe. On peut du reste, à l'aide

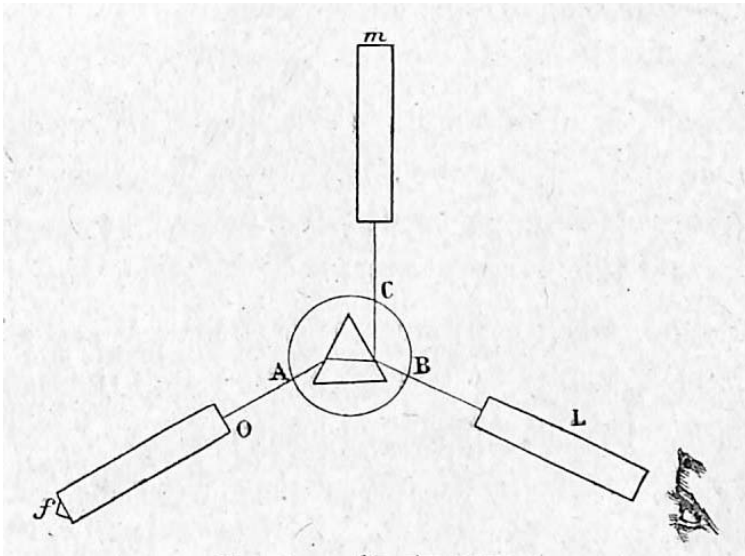


Fig 4. -- Spectroscope.

d'une vis micrométrique, déplacer verticalement ou horizontalement l'image du micromètre, ce qui permet de placer l'échelle à n'importe quelle hauteur et de faire coïncider une raie avec une division déterminée.

La partie inférieure de la fente porte un petit prisme qui permet de comparer le spectre de deux flammes. On peut en effet, placer latéralement une deuxième flamme et les rayons émis par cette dernière éprouvant la réflexion totale dans ce prisme, forment, en traversant le prisme central, un spectre au-dessous de celui donné par les rayons qui passent dans la partie libre de la fente.

Les spectres des métaux se composent de raies brillantes qui sont d'autant plus nombreuses que la température est plus élevée. Voici les principales raies correspondant à quelques métaux : le *sodium* et ses sels donnent une raie jaune

brillante, coïncidant avec la raie noire D du spectre solaire ; si la dispersion est grande, cette raie peut être dédoublée ; le *potassium*, deux raies, l'une rouge, l'autre bleu indigo ; le *lithium*, une belle raie rouge carmin, une raie très pâle rouge orangé, et si la température est très vive, une raie bleue ; le *strontium*, deux raies rouges, une orangée et une bleue brillante qui caractérise surtout ce métal en présence de la chaux.

Une première application de la méthode spectroscopique a été la découverte par Kirchoff et Bunsen de deux nouveaux métaux, qu'ils désignèrent sous les noms de caesium et de rubidium ; cette découverte a été suivie de plusieurs autres.

La méthode spectroscopique a permis aussi d'établir la diffusion dans la nature de certains métaux, tels que le lithium, considérés auparavant comme très rares.

Sa sensibilité est excessive. On peut en juger par ce fait que l'on aperçoit très nettement la raie du sodium, en faisant détoner dans une chambre de 60 mètres cubes un mélange de 3 milligrammes de chlorate de soude et de sucre de lait. Or il est facile de calculer qu'il ne passe pas plus de 1/20.000.000 de milligramme de sel dans les 50 qui traversent la lampe Bunsen dans une seconde. Il suffit de secouer un objet quelconque au voisinage de la flamme pour que celle-ci se colore d'une manière manifeste, par suite des traces de sel de soude contenus dans la poussière. Un fil de platine donne de même une coloration jaune s'il n'a pas été chauffé pendant quelque temps, au préalable. Le spectre de la flamme présente dans ces conditions, avec la plus grande netteté, la raie jaune du sodium.

BANDES D'ABSORPTION. -- Si l'on interpose dans une flamme, donnant un spectre continu, un liquide coloré, ce liquide absorbera certains rayons correspondant aux diverses portions

du spectre. De là résulte la production de bandes d'absorption qui pourront servir à caractériser certains corps.

On se sert encore du spectroscope : le liquide coloré qu'on étudie est enfermé dans un tube aplati, si la coloration est intense, sinon dans un tube à essai ; enfin, si la dilution est très grande, dans un tube que l'on regarde dans le sens de sa longueur ; on interpose le tube entre la fente du spectroscope et une lumière blanche.

Nous citerons, comme exemple d'une application de cette méthode, l'a recherche du sang par le spectroscope, ainsi que la recherche de l'oxyde de carbone dans le sang.

Avec une solution concentrée d'hémoglobine, on n'apercevra que la partie rouge du spectre ; la lumière jaune entre les raies C et D apparaîtra vaguement ; les autres couleurs auront disparu. Si la solution est diluée et si l'on a affaire à de l'hémoglobine oxydée (oxyhémoglobine), on voit le spectre entier et, entre D et E, deux bandes noires séparées par un intervalle lumineux (fig. 5) ; la plus rapprochée de D est plus étroite ;



Fig. 5. -- Bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine.

Fig. 6. -- Bande d'absorption de l'oxyhémoglobine réduite.

l'autre. a une largeur double. On peut encore apercevoir ces bandes avec une dilution correspondant à 1/10.000 d'hémoglobine. -- Si, en second lieu, on soumet l'hémoglobine à l'action d'agents réducteurs, tels que l'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque, le sulfate de protoxyde de fer, au lieu de deux bandes, on n'en aperçoit plus, au bout de quelques instants, qu'une seule, à bords moins nets que pour les deux bandes observées dans le cas précédent (fig. 6).

Quand les taches de sang ont été traitées par les chlorures

décolorants, ou quand le sang a été soumis à l'action de la chaleur, d'autres fois, enfin, sous l'influence de la putréfaction, l'hémoglobine forme avec l'oxygène un composé plus stable que l'oxyhémoglobine, la *méthémoglobine*, donnant des bandes d'absorption qui ne correspondent pas aux précédentes, mais qui n'en sont pas moins caractéristiques, d'autant plus qu'il est facile de transformer la méthémoglobine en oxyhémoglobine ou en hémoglobine réduite.

Une solution acide de méthémoglobine, qui est colorée en brun, donne une bande très nette dans le rouge, entre C et D, et une autre bande peu marquée entre D et E, enfin une bande large entre le vert et le bleu ; la partie indigo et violette du spectre est absorbée.

Par addition d'une goutte de potasse, la coloration, brune de la liqueur est remplacée par une coloration rouge vif et les bandes d'absorption sont complètement modifiées. La bande dans le rouge disparaît et l'on observe des bandes très pâles, l'une avant D et deux autres, presque confondues, entre D et E.

Si l'on sature par l'acide acétique la liqueur alcalinisée, on reproduit la couleur brune et les bandes d'absorption primitives.

D'autre part, l'addition d'une trace de sulfhydrate d'ammoniaque modifie complètement la coloration des solutions de métémoglobine. La couleur brune est remplacée par une couleur rouge vif ; les bandes d'absorption disparaissent et sont remplacées par la bande unique, large à bords diffus, entre D et E, qui caractérise l'hémoglobine réduite. Enfin le liquide étant agité avec de l'air, cette dernière bande est immédiatement remplacée par les deux bandes caractéristiques de l'oxyhémoglobine, que l'on peut de nouveau réduire par le sulfhydrate.

L'hémoglobine oxycarbonée, qui est contenue dans le sang

traité par l'oxyde de carbone, donne deux bandes obscures comme l'oxyhémoglobine, mais qui diffèrent un peu par la position de la première bande située un peu plus à droite de la raie D. Ces deux bandes persistent dans le sang traité par le sulfhydrate d'ammoniaque ; il n'y a pas de réduction comme avec l'oxyhémoglobine. Cette dernière différence surtout permet de caractériser l'oxyde de carbone.

Dans un mélange d'oxyhémoglobine et d'hémoglobine oxy-carbonée, les deux systèmes de bandes sont superposés ; le sulfhydrate d'ammoniaque réduit le premier en une seule bande, le second n'est pas modifié.

L'examen des bandes d'absorption est utilisé fréquemment pour caractériser les matières colorantes diverses. On a même étendu la méthode à des liquides ou à des solutions incolores, en observant par photographie les bandes d'absorption de la région ultraviolette.

APPLICATION DU SPECTROSCOPE A LA RECHERCHE DES METAUX QUI EXISTENT D'ANS LE SOLEIL ET DANS LES ASTRES. - Kirchhoff et Bunsen ont montré que chacune des raies brillantes correspondant à un grand nombre de métaux coïncidaient exactement avec une des raies noires du spectre solaire, et ils en ont donné l'explication. La lumière d'une flamme colorée n'est pas transparente pour les rayons de la même couleur, et elle les absorbe. Ce fait résulte de l'expérience du *renversement des raies* : soit une lumière donnant au spectroscope un prisme continu, celle, par exemple, qui résulte du platine incandescent ; si l'on place devant cette lumière une flamme contenant du sodium, on observe une raie noire correspondant avec la raie D du spectre solaire. Il en est de même pour les autres métaux. On en conclut que le soleil donne une lumière homogène, mais que cette lumière traverse une atmosphère incandescente contenant des vapeurs de sodium et de divers métaux, et, ce qui donne naissance aux raies noires du spectre solaire. D'où l'on peut déduire

la nature des métaux qui existent à l'état de vapeur dans l'atmosphère du soleil. On y a trouvé ainsi un grand nombre de métaux terrestres. Dans le cas d'une éclipse totale du soleil, l'atmosphère du soleil est encore visible et donne un spectre à raies brillantes.

Nous avons montré l'application du spectroscope à la détermination des métaux terrestres ; nous avons vu qu'on est allé plus loin, et qu'on a pu obtenir, au moyen des méthodes spectroscopiques, des indications précises sur la nature des métaux qui existent dans le soleil. Ce n'est pas tout et les investigations ont pu être poussées en dehors de notre monde solaire.

Les étoiles, les nébuleuses elles-mêmes, donnent aussi des spectres qui présentent des raies caractéristiques. On y retrouve encore l'indication de la présence des éléments terrestres.

Ainsi, bien que certaines raies correspondent à des éléments encore inconnus, se trouve démontrée l'unité de constitution des mondes. Nous n'insisterons pas davantage sur ces considérations qui, bien que du domaine de l'analyse, sont trop éloignées du genre de recherches dont nous avons à nous occuper ici.

CHAPITRE IV

DISSOLUTION ET ESSAIS PRELIMINAIRES

22. DISSOLUTION. -- On opère les essais par voie humide sur les corps en dissolution. Si ces derniers sont à l'état solide, trois cas peuvent se présenter : les corps à analyser sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'eau et solubles dans les acides, insolubles dans l'eau et dans les acides.

Si l'on a à analyser des mélanges de ces trois sortes de corps, on les séparera en épuisant l'action des dissolvants.

Si les corps sont insolubles dans l'eau, ce que l'on reconnaît à ce que, après un traitement par l'eau, la liqueur filtrée ne laisse pas de résidu sensible par évaporation sur une lame de platine, ou bien si l'on a un mélange de matières solubles et de matières insolubles, ce que l'on reconnaît à ce que les résidus successifs de l'action de l'eau vont en décroissant jusqu'à devenir nuls, les substances insolubles sont traitées à froid par l'acide chlorhydrique étendu, puis par l'acide concentré, à froid et à chaud. On devra soigneusement noter les dégagements d'acide carbonique, d'acide sulfhydrique, d'acide sulfureux, de chlore, d'acide cyanhydrique, les dépôts de soufre, de silice qui pourront résulter de l'action des acides. Le résidu lavé à l'eau sera traité par de l'acide azotique que l'on diluera ensuite, puis enfin par l'eau régale.

S'il reste comme résidu des corps insolubles dans l'eau et dans les acides, on les transformera en combinaisons solubles

soit dans l'eau, soit dans les acides, ainsi qu'il sera indiqué à propos de l'analyse des sels insolubles dans l'eau et dans les acides (66, p. 103).

Le résidu peut, dans certains cas, être formé de charbon ou de soufre, mais ces corps sont faciles à reconnaître par combustion sur une lame de platine.

Nous supposerons donc toujours les corps à l'état de dissolution.

23. ESSAIS PRELIMINAIRES. -- On cherchera d'abord quelle est la réaction de cette dissolution sur le tournesol. De cet essai, on pourra, comme nous le verrons plus loin, déduire des indications importantes.

On cherchera ensuite s'il se produit un précipité par l'addition de l'eau, ce qui indiquerait la présence de certains métaux (antimoine, étain, bismuth, etc.).

Enfin, on ne devra jamais oublier de rechercher si la solution ne renferme pas de matières organiques donnant un résidu charbonneux par la calcination en tube fermé. Dans ce cas, on doit les détruire par la calcination faite sur une portion suffisante pour la recherche des métaux. Cette opération est indispensable, car les matières organiques peuvent masquer la présence de certaines bases et empêcher certaines réactions de se produire ; c'est ainsi que l'oxyde de cuivre n'est pas précipité par la potasse en présence de l'acide tartrique, non plus que l'alumine et le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque. Si la calcination ne donne pas de résidu charbonneux, il peut cependant exister dans les mélanges certains composés organiques, tels que des acétates, des oxalates, etc. Mais la présence de ces derniers ne sera pas nuisible et il sera inutile de les détruire. Du reste, il est bon, avant d'effectuer la calcination, de séparer par l'hydrogène sulfuré les métaux précipitables par ce dernier, cette réaction n'étant pas empêchée par les matières organiques. On doit même opérer ainsi, dans le cas

de mélanges pouvant contenir des sels de mercure qu'on s'exposerait à volatiliser pendant la calcination. La destruction des matières organiques doit être faite à une température modérée, afin d'éviter une condensation des sesquioxides qui les rendrait inattaquables par les acides. Il suffit, après évaporation, de carboniser ces matières dans une capsule de porcelaine. Le résidu est ensuite repris à chaud par l'acide azotique.

Quels que soient les résultats d'un essai préalable, on devra toujours supposer que tous les corps existent dans les mélanges à analyser, et appliquer d'une manière systématique les méthodes qui servent à les séparer. On devra éviter l'emploi de certains réactifs spéciaux, tels que l'iodure de potassium, que l'on est quelquefois porté à essayer à cause de la coloration des précipités qu'ils forment avec certains métaux. On s'exposerait ainsi à commettre des erreurs, par suite des idées préconçues que l'on pourrait se faire sur la constitution du mélange ; il ne faut pas oublier, en effet, que les réactions peuvent être souvent modifiées par la présence d'autres corps.

CHAPITRE V

MARCHE GENERALE DANS LA RECHERCHE

DES METAUX PAR VOIE HUMIDE

24. Nous allons exposer les méthodes qui permettent de déterminer la nature des métaux, soit dans un sel isolé, soit dans un mélange de sels, que nous supposerons amenés à l'état de dissolution, ainsi qu'il a été dit dans le chapitre précédent. Ces méthodes sont dichotomiques, c'est-à-dire que chaque réaction générale permettra de séparer les métaux en deux groupes, qui seront ensuite subdivisés de même, jusqu'à ce que l'on arrive à la détermination, de chaque métal.

25. Si la liqueur est alcaline, ou même neutre, on l'acidule légèrement par de l'acide azotique. Il peut se former ainsi un précipité, soit soluble dans l'excès d'acide (ex. solution alcaline de Al_2O_3), soit insoluble (ex. solution de $AgCl$ dans AzH_3) ; dans ce dernier cas, on le recueille et on l'analyse d'après la méthode relative aux sels insolubles. On essaye ensuite l'action des réactifs généraux, que nous allons passer en revue et pour l'emploi desquels on doit tenir compte des recommandations qui suivent, sur l'importance desquelles nous ne saurions trop insister.

26. ACIDE CHLORHYDRIQUE. -- Si l'on constate que l'addition d'une goutte de cet acide détermine la formation d'un précipité. on continue à en verser goutte à goutte, jusqu'à ce que de nou-

velles portions ne produisent plus de trouble dans la partie supérieure du liquide éclairci par le repos.

On sépare ainsi, à l'état de chlorures, un premier groupe de métaux :

Le plomb,
Le mercure au minimum,
L'argent.

On ne doit pas oublier que le chlorure d'argent se redissoudrait assez facilement dans un excès d'acide chlorhydrique.

En réalité, le chlorure de plomb n'est pas absolument insoluble dans l'eau ; aussi le plomb pourrait-il passer inaperçu, dans le cas d'une dilution considérable, mais on le trouverait dans le précipité produit par l'acide sulfhydrique, ainsi que nous le verrons tout à l'heure. Si le plomb a pu être caractérisé par l'acide chlorhydrique, on le retrouvera toujours dans ce précipité.

Il faut bien se garder de confondre les trois précipités précédents avec ceux qui peuvent se produire quand on verse de l'acide chlorhydrique concentré dans les solutions non diluées de certains sels (chlorure de baryum, nitrate mercurique, etc.) : les sels cristallisés qui se séparent ainsi (chlorure de baryum, bichlorure de mercure) se dissolvent par l'addition d'une petite quantité d'eau.

27. ACIDE SULFHYDRIQUE. -- Ce réactif doit être employé à l'état gazeux.

La précipitation par l'hydrogène sulfuré doit être toujours faite en présence d'un excès d'acide, et l'on doit non seulement sursaturer la liqueur si elle est alcaline, mais encore l'aciduler si elle est neutre. Dans une liqueur non acide, en effet, l'arsenic ne serait pas précipité ; dans une liqueur contenant un cyanure alcalin, le sulfure de cuivre resterait dissous ; par contre, dans une liqueur neutre ou alcaline, les

acides chromique, manganique, permanganique, donneraient, avec mise en liberté de soufre, des oxydes salins insolubles. pouvant contenir une partie ou la totalité du chrome et du manganèse, puis du sesquioxyde de chrome ou du sulfure de manganèse ; le zinc serait toujours partiellement précipité à l'état de sulfure.

Cette addition doit être faite même dans le cas d'une liqueur acide dont l'acidité serait due à un acide organique. C'est ainsi que dans une liqueur contenant des sels de fer, de zinc, de nickel ou de cobalt à acides organiques, ou les sels des mêmes métaux à acides minéraux, additionnés de sels tels que l'acétate de soude, les métaux de ces sels seront précipités par l'hydrogène sulfuré, même en présence d'un excès d'acide organique, tel que l'acide acétique, bien qu'ils n'appartiennent pas au groupe des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide. Il est facile de voir si la liqueur contient un excès d'acide minéral libre suffisant pour empêcher cette précipitation : il suffit de verser dans une goutte de cette liqueur une goutte d'une solution de *violet d'aniline*, matière colorante qui passe au vert, ou se décolore, sous l'action des acides minéraux, et reste violette ou bleue sous l'influence des acides organiques tels que l'acide acétique. Dans une liqueur ne contenant qu'un très léger excès d'acide minéral, le zinc pourrait être précipité partiellement par l'hydrogène sulfuré. Mais le violet d'aniline est un réactif assez peu sensible pour que cette précipitation puisse se produire, lorsque l'acidité de la liqueur est suffisante pour le faire passer au vert.

Une cause d'erreur en sens inverse peut se présenter, si la liqueur primitive est très acide, et l'on devra, pour l'éviter, essayer l'action de l'hydrogène sulfuré sur une portion de la liqueur filtrée étendue d'eau. Les sulfures précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide sont, en effet, généralement attaquables par les acides concentrés, et ne se produi-

raient pas, par conséquent, dans une liqueur contenant une grande quantité d'acide. Tel est le cas de l'antimoine, de l'étain, du bismuth, du plomb, du cadmium et du cuivre (1). Cette cause d'erreur est assez fréquente dans les analyses et peut amener non seulement des oublis parmi les métaux pouvant former, en liqueur acide, des sulfures insolubles avec l'hydrogène sulfuré, mais encore des confusions dans la suite, les métaux non précipités par ce réactif l'étant ultérieurement par l'ammoniaque ou le sulfhydrate d'ammoniaque, en même temps que des métaux d'un groupe différent. Si donc l'on constate la production d'un trouble par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une partie de la liqueur filtrée diluée, on doit terminer la précipitation dans la totalité de cette liqueur additionnée d'eau. A partir d'une certaine dilution qui n'aura jamais besoin d'être bien considérable, la séparation se fera d'une manière complète. Il suffit d'ajouter environ trois volumes d'eau pour transformer les acides et leurs premiers hydrates, existant dans la liqueur dans un état de dissociation plus ou moins avancé, en hydrates n'agissant pas sur les sulfures de ce groupe.

On doit faire passer l'acide sulfhydrique dans la liqueur chaude, du moins à la fin de l'opération. Il ne faut pas oublier, en effet, que l'*acide arsénique* n'est précipité à froid qu'avec une lenteur extrême, et qu'on pourrait, en opérant à froid, le laisser passer inaperçu, ou ne le séparer qu'incomplètement.

On ne devra pas se laisser induire en erreur par la couleur du précipité qui peut se former au début par l'action de l'hydrogène sulfuré. C'est ainsi qu'un sel de plomb, en liqueur chlorhydrique, donne d'abord naissance à un précipité rouge orangé de chlorosulfure ressemblant au sulfure d'antimoine.

1 Avec ce dernier, il se forme en solution chlorhydrique concentrée du soufre et du protochlorure de cuivre blanc, qui reste dissous, s'il y a beaucoup d'acide.

De même, avec un sel de mercure, les premières portions de sulfure formé donnent avec le sel non décomposé des combinaisons de couleurs diverses (blanc, gris, jaune). Ces produits intermédiaires sont ensuite transformés en sulfures noirs par l'action prolongée du réactif.

S'il se forme un précipité, celui-ci, dans certains cas, ne sera formé que de soufre pouvant brûler sans laisser de résidu ; c'est ce qui aura lieu avec les sels de peroxyde qui seront ramenés à un état inférieur d'oxydation; avec l'acide chromique, bromique, iodique, l'acide sulfureux, etc. Tout en notant cette indication qui nous donnera des renseignements utiles, nous ne tiendrons pas compte autrement de ce précipité et nous continuerons les essais suivants sur la liqueur filtrée ainsi réduite par un excès d'hydrogène sulfuré.

Il faut toujours, du reste, s'assurer que la précipitation est complète, et que le gaz sulfhydrique n'exerce plus d'action, même à chaud, sur la liqueur filtrée, et: cela même s'il ne se précipite que du soufre. Dans ce dernier cas, en effet, il est nécessaire de réduire complètement les composés tels que les chromates, afin de pouvoir précipiter ensuite le chrome, à l'état d'oxyde basique. De même il est nécessaire de détruire complètement l'acide sulfureux (p. 116).

Le groupe des métaux précipitables par l'acide sulfhydrique en liqueur acide est divisé en deux, suivant que leurs sulfures sont solubles ou non dans le *sulphhydrate d'ammoniaque*.

Les premiers sont des sulfures acides ; c'est pourquoi ils se dissolvent dans les sulfures alcalins en donnant des sulfosels. On séparera ainsi le groupe des métaux suivants :

L'or,

L'arsenic,

L'antimoine,

L'étain.

Les seconds, dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque sont :

Le mercure au maximum,
 Le platine,
 Le bismuth,
 Le plomb,
 Le cuivre,
 Le cadmium.

Remarquons que nous retrouvons encore le plomb, bien que nous l'ayons déjà rencontré dans le premier groupe des métaux précipitables par l'acide chlorhydrique. Cela tient à la solubilité relative de son chlorure. Pour la même raison, nous devons toujours rechercher le plomb dans le groupe des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré, lorsque nous ne l'aurons pas déjà caractérisé dans le groupe précédent.

Le platine est souvent rangé parmi les métaux dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate. Bien que ce métal puisse dans certaines conditions, comme nous le verrons (p. 63), former des sulfosels solubles, nous retrouverons son sulfure avec ceux de la deuxième partie du second groupe.

28. CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE ET AMMONIAQUE. -- Avant d'essayer l'action de l'ammoniaque sur la liqueur débarrassée des métaux précédents, on y verse du chlorhydrate d'ammoniaque en quantité notable.

L'addition du sel ammoniacal a pour but d'empêcher la précipitation par l'ammoniaque de certains métaux (magnésie, manganèse) qui forment, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, des sels doubles solubles. La magnésie précipitée par un carbonate alcalin est même redissoute par le chlorhydrate d'ammoniaque ; c'est pour la même raison que l'ammoniaque pure ne donne lieu qu'à une séparation partielle de la

magnésie dans une solution exempte de sels ammoniacaux, une portion restant en dissolution à l'état de sel double formé. par le sel ammoniacal qui provient de cette séparation. De même, un sel de manganèse, partiellement précipitable par l'ammoniaque en l'absence des sels ammoniacaux, ne donne pas de précipité en présence de ces sels, et la liqueur ammoniacale reste limpide, du moins au début; car par suite de l'oxydation au contact de l'air, elle brunit ensuite, et il se forme un précipité d'oxyde salin.

Avant de verser le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque, on ne devra pas oublier de faire bouillir la liqueur avec une goutte d'acide azotique, afin de peroxyder le fer, pour que ce métal soit précipité à l'état de sesquioxyde de fer. A l'état protoxyde, il resterait en dissolution dans la liqueur comme la magnésie et le manganèse et ne se séparerait que lentement par suite de l'oxydation au contact de l'air.

Quant au zinc, au nickel et au cobalt, ils sont précipités par l'ammoniaque, mais l'oxyde mis en liberté se redissout avec la plus grande facilité dans un excès de ce réactif.

On voit déjà que s'il se forme un précipité par suite de l'addition d'ammoniaque, on ne devra en tenir compte que s'il est permanent, c'est-à-dire s'il ne se redissout pas dans un grand excès de réactif.

On séparera ainsi, à l'état des sesquioxydes, les trois métaux

Le fer,

Le chrome,

L'aluminium.

Mais le précipité pourrait être beaucoup plus complexe, et il est facile de voir qu'il pourrait contenir aussi certains métaux. des groupes suivants :

Le calcium,

Le baryum,

Le strontium,
 Le magnésium,
 Le manganèse.

Prenons, en effet, du phosphate de chaux, de magnésie, du phosphate ammoniac-magnésien, etc., et dissolvons-les dans de l'acide chlorhydrique ; nous aurons une liqueur à réaction acide. Cette liqueur étant additionnée d'ammoniaque, le phosphate terreux qui était dissous à la faveur de l'acide chlorhydrique se reconstituera et se séparera par précipitation. On voit donc que le précipité produit par l'ammoniaque pourra contenir les métaux terreux, ainsi que le manganèse, toutes les fois que l'on sera en présence d'acides pouvant former avec eux des sels insolubles (acide phosphorique, oxalique, borique, fluorhydrique, silicique, etc.) (1), bien que, en l'absence de ces acides, ces métaux ne soient pas précipités par l'ammoniaque, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque. Quant aux autres métaux suivants, zinc, nickel, cobalt, ils ne formeront pas de précipités permanents par l'addition du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, même si l'on se trouve en présence des acides qui peuvent former avec eux des sels insolubles : à une condition toutefois, c'est que l'on ajoute une quantité considérable d'ammoniaque et de sel ammoniacal, recommandation déjà faite plus haut.

On voit donc que, suivant que l'on sera en présence des acides dont nous avons parlé ou non, le groupe des métaux précipitables par l'ammoniaque sera plus ou moins compliqué. Dans le dernier cas, il ne pourra contenir que trois métaux à l'état de sesquioxydes, le *fer*, le *chrome*, l'*aluminium*. Dans le premier cas, au contraire, il pourra contenir, outre les trois métaux précédents, du *calcium*, du *baryum*, du *strontium*, du

1 Nous ne parlerons pas ici des acides organiques carbonisables par l'action de la chaleur que nous supposons avoir été détruits par une calcination préalable.

magnésium, du *manganèse*, ces deux derniers métaux étant précipités cette fois malgré la présence du chlorhydrate d'ammoniaque.

Ce n'est donc que dans certains cas spéciaux, par exemple dans l'analyse d'un alliage, ou bien si la liqueur primitive est neutre au tournesol, que l'on pourra effectuer la recherche des trois premiers dans le précipité ammoniacal, sans avoir à se préoccuper de la présence possible des autres métaux.

Nous aurons donc à étudier deux méthodes relatives, l'une à ce cas restreint, l'autre au cas général, et nous verrons que l'on peut, dans tous les cas, séparer les trois sesquioxides dans un précipité ne contenant pas les métaux terreux, ni le manganèse.

29. SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE. -- Ainsi qu'on le voit, le précipité obtenu par l'action de l'ammoniaque peut être assez complexe ; aussi avons-nous évité de le compliquer encore davantage, comme on le fait généralement, en ajoutant immédiatement du sulfhydrate d'ammoniaque dans la liqueur, non séparée du précipité qui a pu être produit par l'ammoniaque.

Ce réactif précipiterait à l'état de sulfures :

Le zinc,
Le manganèse,
Le cobalt,
Le nickel.

Nous ne verserons le sulfhydrate d'ammoniaque que dans la liqueur séparée par filtration du précipité précédent, et celui qu'il pourra y déterminer sera étudié distinctement.

La précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque ne peut être remplacée par une précipitation par l'hydrogène sulfuré en liqueur alcaline, notamment en présence du zinc, dont le sulfure peut se redissoudre dans un excès d'acide sulfhydrique.

30. CARBONATE D'AMMONIAQUE. -- Ce réactif, versé dans la liqueur qui contient du chlorhydrate d'ammoniaque, séparera à l'état de carbonate :

Le calcium,
Le baryum,
Le strontium.

La magnésie restera, comme nous l'avons dit, en dissolution.

31. Nous caractériserons la magnésie par le *phosphate de soude* et l'*ammoniaque*.

32. Il nous restera enfin un dernier groupe de métaux :

Le potassium,
Le sodium,
Le lithium,
L'ammonium.

non précipitables par les réactifs précédents.

CHAPITRE VI

DETERMINATION DE LA BASE D'UN SEL SIMPLE

33. Il est rare que l'on ait à analyser un sel simple, c'est-à-dire la combinaison d'une seule base avec un seul acide. Même dans le cas de l'analyse d'un sel isolé, on aura, en général, à rechercher la présence des impuretés qu'il peut contenir, et dont la présence, du reste, pourra modifier les réactions de ce sel ; on sera donc forcé d'avoir recours aux méthodes générales. Aussi regarderons-nous la détermination d'un sel isolé plutôt comme un exercice préliminaire auquel on pourra se livrer avant d'entreprendre l'analyse des mélanges, que comme un problème qui se présente réellement dans la pratique.

34. Lorsqu'on n'a à rechercher qu'un seul métal, cette recherche est des plus faciles. Ce métal est, en effet, séparé par les réactifs généraux ; on n'a plus qu'à le caractériser. Aussi n'a-t-on pas à effectuer de lavages plus ou moins longs et pénibles, comme dans le cas des mélanges.

On devra s'assurer, au préalable, qu'il n'y a pas de composés organiques carbonisables par l'action de la chaleur ; dans le cas contraire, on les détruirait comme nous l'avons vu (**23**, p. 38).

CHAPITRE VII

DETERMINATION DE LA BASE D'UN SEL SIMPLE

SOLUBLE DANS L'EAU

35. Le tableau qui termine ce chapitre donne la marche à suivre pour la recherche de la base d'un sel simple dissous dans l'eau.

Remarque. -- Lorsqu'on a caractérisé un métal d'après le tableau précédent, et que ce métal peut être à l'état d'oxyde acide dans le sel analysé, on doit, bien qu'il s'agisse d'un sel isolé, continuer la recherche des métaux, pour trouver la base de ce sel.

Cela peut avoir lieu dans trois cas.

1° *Le premier corps décelé par la recherche des métaux ne forme que des oxydes acides et non basiques.* Tel est l'*arsenic* qui se trouve dans la liqueur à l'état d'*acide arsénique* ou d'*acide arsénieux*.

2° *Il forme à la fois des oxydes acides et des oxydes basiques.*
-- Tels sont le *chrome* et le *manganèse*.

Si le *chrome* existe à l'état de *sesquioxyde*, l'*ammoniaque* produit un précipité vert dans la liqueur primitive, généralement verte ou violette. -- S'il est à l'état d'*acide chromique*, l'*hydrogène sulfuré* l'a réduit, en liqueur acide, à l'état de sel de *sesquioxyde*, avec mise en liberté de *soufre*. La liqueur primitive, -- jaune ou orangée, après addition d'*acide acétique*, est précipitée en jaune par un *sel de plomb*. La base est à chercher dans ce dernier cas.

Dans le cas du *manganèse*, le sel peut être un *manganate* ou un *permanganate*, ce qui est indiqué par la couleur verte ou rouge de la liqueur primitive, et l'on doit encore rechercher la base du sel.

3° *Il forme des oxydes indifférents*, pouvant se combiner aux acides et aux bases. -- Tel est le *bioxyde d'étain* (Sn au max). pouvant jouer le rôle d'une base (chlorure, bromure), ou d'un acide, *acide stannique* (stannates), des *oxydes d'antimoine* Sb_2O_3 , Sb_2O_5 et de leurs hydrates, *acide antimonieux*, *acide antimonique*, formant également des combinaisons avec les acides et avec les bases. Tels sont encore l'*alumine* et l'*oxyde de zinc*. Les sels dans lesquels ces oxydes indifférents jouent le rôle d'acides, lorsqu'ils sont solubles dans l'eau, sont généralement à base d'alcalis, plus rarement de terres alcalines.

Si la liqueur primitive est acide, les métaux à oxydes indifférents ne pourront exister qu'à l'état d'oxyde basique (1) et la base est caractérisée par le premier résultat positif obtenu d'après le tableau précédent ; on n'aura donc à continuer la recherche de la base que si la liqueur primitive n'a pas une réaction acide, dans le cas de l'antimoine (2) et même que si elle a une réaction nettement alcaline, dans le cas de l'étain, de l'alumine et du zinc.

Lorsqu'on acidifie, au début de l'analyse, par l'acide azotique, la liqueur primitive généralement alcaline, contenant à l'état d'acides les oxydes indifférents, on constate que les premières gouttes précipitent ces oxydes qui se redissolvent ensuite facilement dans un excès.

1 Seul dans le cas d'un *acide organique à fonction alcool*, tel que les acides tartrique et citrique.

2 L'*Antimonite de soude* donne une solution neutre.

Détermination du métal d'un sel dissous dans l'eau :

		Il se dissout	et reste blanc	Ag Pb	
		Il ne se dissout pas	et noircit	Hg au min.	
Verser HCl (Si la liqueur primitive est alcaline, l'aciduler au préalable par l'ac. azotique, en filtrant s'il y a lieu)	Précipité. (S'il est blanc voir s'il n'est pas formé que de soufre).	Soluble.	Et de couleur foncée (noir ou brun). Faire bouillir la liq. prim. avec de l'ac. azotique	précipité d'or métallique	Au
			Et de couleur claire jaune ou orange). Le traiter à chaud par le carbonate d'ammoniaque. Le pr. est	pas de précipité	Sn au min. As (1)
Liquueur.	Le laver et le traiter par du sulfh. d'amm. jaune, en chauffant doucement. Le pr. y est	Insoluble.	Ajouter à la liq. prim. du zinc, et traiter le métal précipité par HCl concentré, à chaud.	Le métal se dissout avec dégagement d'H et la solution diluée précipite en brun par H ² S	Sn au max (2)
			Et jaune	Un précipité blanc (Pb contenu à cause de la solubilité de son chlorure)	Cd Pb Pt Cu
La traiter par H ² S gazeux. (Voir p. 41 à 44).	Pas de précipité. Chasser H ² S à l'ébullition, puis ajouter, en continuant l'ébullition, un peu d'ac. azotique pour suroxyder le fer ; dans la liqueur chaude ajouter une grande quantité de AzH ⁴ Cl et AzH ³	Précipité permanent.	Ocreux. Traiter la liq. prim. par le ferricyanure de potassium	Précipité bleu	Fe au min.
			Blanc gélatineux	Pas de précipité	Fe au max. Al (1) Cr (1)
	Pas de précipité permanent. Verser dans la liqueur du sulfh. d'amm.	Précipité :	Noir. La liq. prim. traitée par la potasse donne un précipité	Vert pré	Ni
			De couleur chair ou blanc	Bleu (la liq. prim. étant rose)	Co
	Pas de précipité. Verser dans la liqueur contenant AzH ⁴ Cl du carbonate d'ammoniaque et chauffer.	Pas de précipité permanent.	Précipité. La liq. prim. chauffée avec une sol. de sulfate de chaux donne	Blanchâtre, brunissant à l'air, insoluble dans un excès	Mn (1)
			Pas de pr. même après un certain temps. Pr. La liq. prim. traitée par le bichromate de K. donne pas de pr.	Blanc, sol. dans un excès	Zn (1)
	Pas de précipité. Verser dans la liqueur contenant AzH ⁴ Cl du carbonate d'ammoniaque et chauffer.	Précipité	Pas de pr. même après un certain temps. Pr. La liq. prim. traitée par le bichromate de K. donne pas de pr.	Pas de pr. même après un certain temps. Pr. La liq. prim. traitée par le bichromate de K. donne pas de pr.	Ca Ba St
			Pas de précipité. La liq. ammoniacale est traitée par du phosphate de soude.	Il se dégage des vapeurs alcalines	Mg AzH ³ K Na
			Pas de précipité. Ajouter à la liq. prim. de la potasse et faire bouillir.	Un pr. jaune	Li
			Il ne se dégage pas de vapeurs alcalines. La liq. prim. traitée par PIC ⁴ donne	Pas de pr. La liq. prim. évaporée et humectée d'HCl colore la flamme en rouge.	

(1) Voir la Remarque, p. 51.

(2) Si la liqueur n'est pas très acide, l'addition de AzH⁴Cl peut donner un précipité, mais blanc et soluble dans HCl, dans le cas du bismuth.

CHAPITRE VIII

CARACTERES DES METAUX

36. Quand on a déterminé un métal en suivant une marche méthodique quelconque, ce métal n'est, en réalité, caractérisé que par un nombre très limité de réactions. Aussi est-il bon de contrôler les résultats par des vérifications diverses ; ces vérifications seront indispensables dans les analyses des mélanges de sels, dans lesquels les méthodes de séparation ne permettent pas toujours d'isoler chaque métal d'une manière rigoureuse, ce qui peut être une cause de confusions et d'erreurs. Il faut donc, surtout dans ce cas, accumuler les réactions pour caractériser chaque corps, avec toute la certitude possible.

En réalité, nous pourrions donner ici, à ce sujet, tous les caractères des sels métalliques ; mais ces caractères se trouvent dans tous les traités de chimie, et nous croyons plus utile de nous borner à rappeler ceux qui nous seront les plus commodes pour la détermination des métaux. Nous allons donc passer en revue, dans l'ordre du tableau précédent, les principaux métaux, en indiquant les divers caractères qui nous serviront à contrôler leur présence dans une dissolution, conjointement à ceux qui nous ont permis de les déterminer dans le cas d'un sel isolé.

37. ARGENT. -- *L'hydrogène sulfuré* et les *sulfures alcalins* donnent un précipité noir de sulfure, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, soluble dans l'acide azotique concentré.

-- Les *alcalis* donnent un précipité brun d'oxyde hydraté, insoluble dans un excès. -- L'*ammoniaque* donne le même précipité, très soluble dans un excès. -- Précipité blanc, légèrement jaunâtre de carbonate d'argent par les carbonates *alcalins*. -- Précipité blanc de chlorure par l'*acide chlorhydrique* et les *chlorures*, caillebotté, s'il est abondant, soluble dans l'*ammoniaque*, insoluble dans l'acide azotique ; le chlorure d'argent se dissout assez facilement dans l'acide chlorhydrique concentré. -- Précipité jaunâtre par l'*acide bromhydrique* et les *bromures*, plus difficilement soluble dans l'*ammoniaque*, insoluble dans l'acide azotique. -- L'*acide iodhydrique* et les *iodures* donnent de l'iodure d'argent jaune à peu près insoluble dans l'*ammoniaque*, qui le blanchit, insoluble dans l'acide azotique. -- Le *chromate de potasse* forme un pr. rouge. brique de chromate d'argent, soluble dans les acides et dans l'*ammoniaque*.

38. PLOMB. - Précipité noir de sulfure par l'*hydrogène sulfuré*, insoluble dans le sulfhydrate d'*ammoniaque*, attaquant par les acides concentrés ; la formation de ce précipité est précédée, en présence de l'acide chlorhydrique, de celle d'un chlorosulfure rouge. -- Précipité blanc de sels basiques, par les *alcalis* et les *carbonates alcalins*, insoluble dans l'*ammoniaque*, soluble dans les alcalis. -- Précipité blanc de chlorure, par l'*acide chlorhydrique*, un peu soluble dans l'eau froide, surtout en présence de certains sels, plus soluble dans l'eau bouillante ; la solution saturée à chaud et filtrée cristallise par refroidissement. -- Précipité jaune d'iodure de plomb par les *iodures alcalins*, soluble dans l'eau bouillante ; la solution, par refroidissement, donne des cristaux en lamelles brillantes. -- Précipité blanc de sulfate de plomb par l'*acide sulfurique*, soluble dans l'acétate et le tartrate d'*ammoniaque*. -- Précipité jaune par le *chromate de potasse* ; ce précipité est soluble dans la potasse et insoluble dans l'acide acétique.

39. MERCURE. -- Les sels de protoxyde et de peroxyde donnent un précipité de sulfures (Hg_2S et HgS) par l'*hydrogène sulfuré*. L'existence du sulfure Hg_2S est contestée par des chimistes qui le regardent comme un mélange de Hg et de HgS ; l'acide azotique lui enlève à chaud une partie du mercure, et il reste une poudre blanche insoluble, composée de sulfure mercurique HgS et de nitrate mercurique. La formation du sulfure HgS est précédée de celle de composés intermédiaires de couleurs diverses (blanc, gris, jaune), résultant de l'union du sulfure formé avec le sel non décomposé. Au contact d'une solution d'un sel mercurique, il se combine immédiatement à chaud et rapidement à froid avec ce dernier et devient blanc. Ce sulfure est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque mais il se dissout en quantité notable dans le sulfure de sodium ; il n'est pas attaqué, même à chaud, par l'acide azotique. Il se dissout facilement dans l'eau régale. Si on le chauffe avec de l'acide azotique contenant une trace d'acide chlorhydrique insuffisante pour déterminer sa dissolution, il est attaqué partiellement et le sulfure restant devient blanc, en se combinant au sel mercurique formé. -- La *potasse* et la *soude* précipitent en noir les sels de protoxyde (Hg_2O) ; ces alcalis, versés en excès, précipitent en jaune les sels de peroxyde (HgO) ; les deux précipités sont insolubles dans un excès de réactif ; en de sels ammoniacaux, le précipité formé par les alcalis dans les sels de peroxyde est blanc et a une composition analogue à celle du précipité produit par l'ammoniaque. -- L'*ammoniaque* précipite en noir les sels de protoxyde, en blanc les sels de peroxyde avec production de combinaisons spéciales. -- Les sels de protoxyde donnent avec l'acide *chlorhydrique* et les *chlorures* un précipité blanc de protochlorure (HgCl), noircissant par l'ammoniaque ($\text{HgCl} \cdot \text{HgAzH}_2$). -- L'*iodure de potassium* donne avec les sels mercuriques un précipité rouge d'iodure mercurique (HgI_2), se dissolvant facilement dans un excès d'iodure alcalin, avec lequel il forme un sel double, ou dans un

excès de sel mercurique ; avec les sels mercureux un iodure mercureux insoluble (Hgl vert jaunâtre, soluble dans un excès avec production de l'iodure double précédent et de mercure ; cette réaction se produit aussi bien avec le protochlorure de mercure qu'avec les sels mercureux solubles. -- Le *protochlorure d'étain* donne immédiatement un précipité gris noir de mercure avec des protosels ; avec les sels mercuriques, on obtient un précipité blanc (HgCl) qui, si le réactif est en excès, devient gris rapidement à froid, et immédiatement à chaud, en se transformant en mercure métallique. -- Les solutions de sels de mercure légèrement acides donnent sur une *lame de cuivre* décapée une tache de mercure volatil. -- Si dans un liquide contenant du mercure et légèrement acidulé, on laisse pendant quelque temps un morceau de zinc, et si, après avoir retiré celui-ci et l'avoir séché sur du papier buvard, on l'introduit dans un tube à essai, on peut en le chauffant, en dégager le mercure qui se condense sur les parois froides du tube. Le sublimé de mercure, quelquefois à peine visible, se colore en rouge et se transforme en iodure, lorsqu'après avoir enlevé le morceau de zinc, on fait tomber un très petit fragment d'iode que l'on chauffe légèrement. Le sublimé devient ainsi très apparent, surtout si l'on chasse les vapeurs d'iode en insufflant de l'air dans le tube chaud. On peut ainsi caractériser la présence de très faibles traces de mercure.

40. OR. -- Précipité noir par l'*acide sulfhydrique*, soluble dans le *sulfhydrate d'ammoniaque* contenant du soufre en dissolution. -- Le sulfure et les sels d'or donnent, par calcination, de l'or métallique. -- Bouilli avec une solution d'*acide oxalique*, le chlorure d'or est réduit avec précipitation d'or métallique. -- Additionné d'un mélange dilué de *proto* et de *bichlorure d'étain*, il donne naissance à un précipité (pourpre de Cassius).

41. ETAIN. -- Les sels de protoxyde précipitent en brun

(SnS), les sels de peroxyde en jaune (SnS₂), par l'*acide sulfhydrique* ; les deux sulfures sont solubles dans le *sulfhydrate d'ammoniaque* ; pour le premier surtout, le sulfhydrate doit contenir du soufre en dissolution ; ils sont facilement attaquables par les acides concentrés. -- L'*ammoniaque* donne un précipité blanc insoluble dans un excès. -- Les sels de protoxyde et de peroxyde donnent avec la *potasse* un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif. -- Les sels de protoxyde donnent, avec le *bichlorure de mercure* à froid, un précipité blanc (HgCl), qui, si le sel d'étain est en excès, devient gris rapidement, surtout à chaud, en se transformant en mercure métallique. -- Les sels de protoxyde réduisent les sels ferriques, cuivriques et les oxydants tels que l'*acide chromique* et le *permanganate de potasse*. -- Le zinc précipite l'étain sous la forme d'une mousse cristalline attaquable par l'*acide chlorhydrique*, surtout à chaud. -- Le *fer* à l'état métallique ne déplace pas l'étain.

Stannates. -- On ne connaît que peu de sels solubles. correspondant au bioxyde d'étain basique (chlorure de bromure). Dans les solutions alcalines, il joue le rôle d'acide, acide *stannique*. Les *acides* précipitent le bioxyde à l'état hydraté dans les dissolutions de *stannates alcalins* ; un excès le redissout. -- L'*hydrogène sulfuré* donne dans les solutions acidulées des stannates le même précipité de bisulfure que dans le *bichlorure d'étain*.

42. ARSENIC. -- Les arsénites additionnés d'un acide minéral donnent immédiatement avec l'*hydrogène sulfuré* un précipité jaune (As₂S₃), insoluble dans l'*acide chlorhydrique*, soluble dans l'*ammoniaque*, dans le *sulfhydrate* et le *carbonate d'ammoniaque* ; l'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les solutions alcalines ou neutres ; mais il les colore en jaune, et l'addition d'un acide en sépare alors du sulfure. Les arsénates en solution acide

donnent naissance au même sulfure, mais seulement après réduction de l'acide arsénieux, avec mise en liberté de soufre, Cette réduction et cette précipitation se font très lentement à froid, plus rapidement à chaud. Ce caractère distingue l'acide arsénique de l'acide arsénieux. Le sulfure d'arsenic est dissous par l'action prolongée de l'acide azotique bouillant. L'acide arsénique ainsi produit peut être caractérisé par la production d'arséniate d'argent, en opérant dans les conditions que l'on verra plus loin dans l'examen des taches d'arsenic. -- L'*azotate d'argent* donne avec les solutions neutres des arsénites un précipité jaune, avec celles des arséniates un précipité rouge brique ; l'arsénite et l'arséniate d'argent sont solubles dans l'acide azotique, dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. -- L'acide arsénique est précipité en jaune, surtout à chaud, par le *molybdate d'ammoniaque*, de même que l'acide phosphorique (98, p. 157). Mais la liqueur qui surnage le précipité est colorée en jaune, contrairement à ce qui a eu lieu pour l'acide phosphorique. -- Les arséniates additionnés d'un sel *ammoniacal* et d'*ammoniaque* forment avec les *sels de magnésie* un précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien, semblable au phosphate ammoniaco-magnésien. -- Dans l'*appareil de Marsh*, les arsénites et les arséniates donnent, quand on écrase la flamme avec une soucoupe de porcelaine, des taches d'arsenic que l'on peut caractériser par les réactions suivantes : 1° elles sont solubles dans l'*hypochlorite de soude* ; 2° quand on les expose aux vapeurs d'iode, en tenant quelque temps une des soucoupes sur lesquelles on a produit des taches, renversée sur une deuxième soucoupe légèrement chauffée et contenant un fragment d'iode, elles deviennent jaunes ; 3° .enfin, et c'est le caractère le plus précis et qu'il importe le plus de vérifier, oxydées par l'acide azotique, elles donnent naissance à de l'acide arsénique, avec lequel on peut produire de l'arséniate d'argent de couleur rouge brique. Pour obtenir ce dernier, on dissout la tache d'arsenic dans une goutte d'acide azotique,

on évapore à sec avec précaution, de préférence au bain-marie ; on verse sur le résidu une goutte d'ammoniaque et l'on évapore encore à *siccité* ; enfin, on verse une goutte de nitrate d'argent qui donne une tache rouge brique. Il est indispensable d'évaporer complètement l'acide azotique et l'ammoniaque à cause de la solubilité de l'arséniate d'argent dans l'acide azotique, dans l'ammoniaque, dans les sels ammoniacaux, et de l'action de l'ammoniaque sur l'azotate d'argent. -- L'arsenic peut être recherché par une réaction qui a été proposée par Enget et Bernard pour le dosage de ce corps et fondée sur l'action réductrice de l'acide hypophosphoreux, qui donne, en solution chlorhydrique. concentrée, avec les acides arsénieux et arsénique, de l'arsenic métalloïdique. Bougault a utilisé cette réaction pour la recherche de l'arsenic dans les glycérides du commerce qui renferment fréquemment des traces de ce corps. Il a employé un réactif préparé. en dissolvant 20 grammes d'hypophosphite de soude dans 20cc d'eau et ajoutant 200cc d'acide chlorhydrique pur. On sépare le chlorure de sodium formé en filtrant sur du coton. Dans un tube à essai, on met 5cc du liquide à essayer et 10cc du réactif; on mélange et l'on chauffe au bain-marie bouillant. Il se produit une coloration brune nette avec 1/50 de milligramme d'acide arsénieux. Avec 1/10 de milligramme, la coloration brune est suivie rapidement d'un précipité brun. On doit opérer en l'absence de corps oxydants tels que l'acide azotique. Dans ces conditions d'acidité, la coloration et le précipité qui la suit sont très caractéristiques. On peut du reste, après que le précipité s'est déposé, le recueillir et identifier l'arsenic en le transformant, comme plus haut en arséniate d'argent.

43. ANTIMOINE. -- L'eau précipite les sels d'antimoine avec formation de sous-sels ; ce précipité est soluble dans l'acide tartrique, aussi ne se produit-il pas en présence de set acide, par exemple avec l'émétique. -- La *potasse* donne un précipité

blanc, soluble dans un grand excès de réactif. -- L'*ammoniaque* donne un précipité blanc insoluble dans un excès. -- La précipitation par l'ammoniaque et les alcalis est empêchée par l'acide tartrique. -- L'*acide sulfhydrique* donne un précipité orangé, soluble dans le *sulphydrate d'ammoniaque*, facilement attaquant par les acides concentrés. La précipitation n'est complète que dans les liqueurs acidulées. Le précipité est constitué par le trisulfure Sb_2S_3 ou par un mélange de Sb_2S_3 , de Sb_2S_5 et de soufre, suivant que le sel correspond à Sb_2O_3 ou Sb_2O_5 (1). -- Les *chlorure* et *iodure* de césium forment avec l'antimoine des sels doubles insolubles. L'iodure double de césium et d'antimoine peut être obtenu en lamelles hexagonales jaunes ou grenat, suivant leur épaisseur, spécifiques de l'antimoine en l'absence du bismuth. Denigès (*Journ. de Ph. et de Ch.* 1901, t. 14, p. 443) a fondé sur la production de ce sel double, ainsi que sur la formation des taches d'antimoine sur l'étain, deux procédés de recherche permettant de déceler un à deux milligrammes d'antimoine, en présence de très fortes proportions d'arsenic. -- Dans l'*appareil de Marsh*, on obtient, comme avec l'arsenic, des taches qui se distinguent par leur insolubilité dans les hypochlorites alcalins, la réaction de l'iode qui les colore en orangé, et celle de l'acide azotique qui les transforme en acide antimonique; lequel ne produit pas de précipité coloré avec le nitrate d'argent. -- Le *zinc* et l'*étain*

1 Le sulfure d'antimoine desséché et chauffé à l'abri de l'air perd de l'eau (et du soufre dans le cas du sulfure Sb_2S_5) et se transforme en sulfure noir. Cette transformation de Sb_2S_3 se produit, mais très lentement, lorsqu'on laisse le précipité en contact avec la liqueur ou l'eau de lavage. Ainsi que cela a lieu pour les condensations que peuvent subir les précipités, elle est plus rapide en présence d'un acide ou de sels étrangers et est terminée à 100° (en vases scellés), après cinq heures, avec de l'eau contenant 1/10 de HCl en volume ; après neuf heures, avec 1/20 de HCl ; après vingt heures, dans une solution saturée à 100° de AzH_4Cl ; après deux jours, dans une solution de ce sel saturée à 20° ; après quatre ou cinq jours, dans une solution au dixième ; après huit jours dans l'eau pure. A la température ordinaire, cette transformation est encore beaucoup plus lente. Elle se produit après plusieurs mois dans une liqueur acide, et seulement après plusieurs années dans de l'eau contenant des sels étrangers. Dans l'eau pure, la transformation ne peut être observée qu'après une quinzaine d'années.

déplacent l'antimoine, à froid ou à chaud, de ses solutions acides, sous la forme d'une poudre noire, dense, insoluble dans l'acide chlorhydrique. Le déplacement est total avec l'étain : avec le zinc, une partie de l'antimoine est éliminée à l'état d'hydrogène antimonié. Si l'antimoine est en petite quantité, il se produit seulement une tache brune. La production de cette tache, que l'on observe plus nettement avec l'étain qu'avec le zinc, permet de caractériser la présence, dans une liqueur acide, de traces infinitésimales d'antimoine. -- Le *fer* précipite totalement l'antimoine comme l'étain, surtout à chaud, et l'on voit encore une poudre noire se séparer, tandis que le fer se dissout en diminuant rapidement de poids ; mais il peut arriver, dans certaines conditions mal définies, que ce déplacement ne se produise pas ; aucune parcelle d'antimoine ne se sépare autour du fer et la surface de ce dernier devient d'une couleur gris blanc métallique, tandis que son poids augmente très légèrement (2 ou 3 milligrammes en une journée pour une pointe de fer) ; par suite de la production d'un enduit d'antimoine ou d'antimoniure ; puis l'action du fer s'arrête complètement. On peut constater en particulier ce fait d'une manière assez constante, lorsque le fer a été soumis quelques instants à l'action de l'acide chlorhydrique un peu dilué, avant d'être plongé dans la solution d'antimoine. -- Le *magnésium* donne avec un sel d'antimoine de l'antimoine pulvérulent et de l'hydrogène antimonié, ce dernier en proportion plus grande que le zinc.

Antimonites et antimoniates. -- Les hydrates de Sb_2O_3 et Sb_2O_5 forment les *acides antimonieux et antimonique* qui donnent avec les alcalis des solutions neutres ou alcalines. -- Les *acides* précipitent ces hydrates dans les solutions ; un excès les redissout. -- L'*hydrogène sulfuré* donne, dans les solutions acidulées, les mêmes précipités que dans les solutions des sels d'antimoine.

Les oxydes Sb_2O_3 et Sb_2O_5 à l'état basique, ou à l'état d'hydrates acides, peuvent être distingués l'un de l'autre, ou caractérisés dans un mélange des deux, par les deux réactions suivantes : si l'on chauffe le mélange dissous dans l'acide chlorhydrique, exempt de chlore, avec de l'*iodure de potassium*, exempt d'iodate, en présence de Sb_2O_5 , il se sépare de l'iode et Sb_2O_5 est réduit en Sb_2O_3 . -- L'oxyde Sb_2O_3 peut être caractérisé par le *nitrate d'argent* dans la dissolution obtenue par addition d'un excès de potasse ; il se forme un composé noir (argent et antimoine métallique), en même temps que de l'oxyde brun d'argent, et qui reste comme résidu, après qu'on a dissous ce dernier dans un excès d'ammoniaque.

44. CADMIUM. -- Précipité jaune par l'*acide sulfhydrique*, insoluble dans le *sulfhydrate*, assez facilement attaqué par les acides concentrés. -- La potasse donne un précipité blanc d'oxyde hydraté, insoluble dans un excès. Le précipité formé par l'*ammoniaque* se dissout facilement dans un excès. La précipitation de l'oxyde de cadmium est empêchée par la présence de composés tels que l'acide tartrique. -- Les *carbonates alcalins* précipitent du carbonate de cadmium insoluble dans un excès, un peu soluble dans les sels ammoniacaux, soluble dans l'ammoniaque.

45. PLATINE. -- L'*acide sulfhydrique* donne lentement à froid, plus rapidement à chaud, un précipité noir, insoluble dans l'acide azotique, à peu près insoluble dans le *sulfhydrate d'ammoniaque*, surtout si ce dernier n'est pas très chargé de soufre. Pour obtenir une précipitation nette et rapide, on doit aciduler la liqueur et opérer à chaud. Le sulfure de platine, aussitôt qu'il est formé, est soluble dans les sulfures alcalins, mais il se transforme presque instantanément, surtout si la liqueur est acide, en sulfure insoluble. Si l'on verse rapidement une solution de chlorure de platine dans un excès de

sulfure alcalin, une partie sensible du sulfure de platine reste dissoute. Si dans une solution de chlorure de platine additionnée d'un excès de soude, on fait passer de l'hydrogène sulfuré, jusqu'à saturation de la soude, la totalité du platine reste en dissolution, sous la forme de sulfosels en formant une liqueur limpide, d'une couleur brun clair, puis verte. Le sulfure de platine précipité dans une liqueur acide par l'hydrogène sulfuré est toujours sous la modification insoluble dans les sulfures alcalins. -- La *potasse* donne avec le chlorure de platine un précipité jaune contenant du platine et du potassium. -- La *soude* en excès ne donne pas de précipité. -- Le *chlorhydrate d'ammoniaque* donne avec le chlorure de platine un chlorure double ($\text{PtCl}_4, 2 \text{Az}^4\text{Cl}$) qui laisse après calcination un résidu de platine métallique ; ce chlorure double ne se précipite que lentement et par l'agitation si les liqueurs sont étendues ; si la dilution était trop grande, on devrait concentrer ces dernières par évaporation ; on peut ainsi ajouter de l'alcool, dans lequel le chlorure double est insoluble. -- Le chlorure de platine additionné d'acide chlorhydrique est réduit et coloré en rouge brun foncé par le *protochlorure d'étain*. Le *magnésium* déplace exactement le platine dans ses dissolutions acides. Avec le *zinc*, le précipité entraîne des proportions de ce métal qui peuvent s'élever jusqu'à 20 p. 100 suivant le degré d'impureté du zinc.

46. CUIVRE. -- (Nous ne nous occuperons ici que des sels de protoxyde de cuivre.) Précipité noir par l'*acide sulfhydrique*, attaqué par les acides concentrés ; le sulfure de cuivre n'est pas tout à fait insoluble dans le *sulfhydrate d'ammoniaque* ; il est plus insoluble dans le *sulfure de sodium* ; se dissout facilement dans le *cyanure de potassium* ; aussi les sels de cuivre ne sont-ils pas précipités par l'acide sulfhydrique en présence d'un excès de ce sel, mais la précipitation a lieu si l'on acidifie le mélange par l'acide chlorhydrique. -- En l'absence de métaux précipitables par les *hyposulfites*, ces derniers permettent de

séparer le cuivre dans des conditions plus avantageuses que l'hydrogène sulfuré. Le précipité mélangé de soufre est plus facile à laver et ne s'oxyde pas pendant le lavage. La liqueur débarrassée, s'il y a lieu, d'acide azotique par deux évaporations avec l'acide chlorhydrique, est étendue, acidifiée légèrement par de l'acide chlorhydrique et additionnée de cristaux d'hyposulfite de soude ou d'ammoniaque. On chauffe jusqu'à une température voisine de l'ébullition et jusqu'à séparation rapide du précipité ; la liqueur ne tenant plus que du soufre en suspension. -- L'*ammoniaque* donne dans les sels de cuivre un précipité bleu, très facilement soluble dans un excès avec production d'une liqueur bleu intense (bleu céleste). -- La *potasse* donne le même précipité, mais un excès d'alcali, si la concentration de ce dernier n'est pas trop grande, ne le redissout pas en l'absence de matières organiques telles que l'acide tartrique. -- Une lame de fer décapée, en contact avec un sel de cuivre, surtout en présence d'un peu d'acide libre, se recouvre d'une tache rouge de cuivre métallique. -- Le *ferrocyanure de potassium* donne dans les dissolutions de cuivre un précipité bleu rouge de ferrocyanure de cuivre, insoluble dans l'acide acétique et les acides minéraux étendus, soluble dans les alcalis ; cette réaction est très sensible ; dans le cas de solutions extrêmement diluées, on observe encore une coloration. -- La réaction suivante (Denigès) est aussi très sensible, bien qu'un peu moins que la précédente, et très caractéristique. On se sert d'une solution d'*acide bromhydrique* dans l'*acide sulfurique* que l'on prépare en introduisant 25 gr, de bromure de potassium pur (exempt de bromate) dans un ballon de 50cc. On complète 50cc. avec de l'eau distillée, on fait dissoudre en chauffant, et à la liqueur refroidie et entourée d'eau froide, on ajoute goutte à goutte, en agitant, 25cc d'acide sulfurique pur (exempt de produits nitreux) ; on laisse refroidir et l'on décante pour séparer du bisulfate de potasse. Si à 2 ou 3cc du réactif, on ajoute le sel de cuivre solide ou dissous, on obtient, à froid,

une coloration carmin ou lilas plus ou moins pâle, suivant la concentration. La coloration disparaît par addition d'eau, par suite de l'hydratation du bromure de cuivre.

47. BISMUTH. -- L'*acide sulfhydrique* donne dans les sels de bismuth un précipité noir de sulfure insoluble dans le *sulfhydrate d'ammoniaque*, attaquant par les acides concentrés. -- La *potasse*, l'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc, insoluble dans un excès. -- L'eau précipite en blanc les solutions des sels de bismuth ramenés à un léger état d'acidité, avec formation de sous-sels ; ce précipité est insoluble dans l'*acide tartrique*, ce qui distingue les sels de bismuth des sels d'antimoine. Si l'eau n'a pas produit de trouble, on réussit presque toujours à déterminer la précipitation par l'addition de chlorure de sodium ou de chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui tient à la production d'un oxychlorure très insoluble BiOCl ou $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiCl}_3$.

48. FER. -- Les sels de protoxyde de fer ne sont pas précipités en solution acide par l'*hydrogène sulfuré* ; les sels de peroxyde sont réduits et transformés en sels de protoxyde avec mise en liberté de soufre. Le précipité de sulfure noir ne peut être obtenu que par le *sulfhydrate d'ammoniaque* ou les *sulfures alcalins*. Remarquons cependant, que la précipitation du sulfure de fer par l'hydrogène sulfuré pourrait avoir lieu dans les sels de fer à acides organiques acidulés par un excès d'acide ou dans les sels de fer à acides minéraux additionnés d'acétate de soude, même en présence d'un excès d'acide acétique. -- Le sulfure de fer est insoluble dans les sulfures alcalins. On peut cependant, en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une solution de sel ferrique additionnée d'acide tartrique (pour empêcher la précipitation par les alcalis) et d'un *excès* de soude et *suffisamment diluée*, obtenir un composé complètement soluble, analogue à ceux que forme le platine en liqueur alcaline (**45**). La solution a une couleur verte très intense, semblable à celle

des manganates alcalins. Cette réaction est la plus sensible du fer. On obtient encore ainsi une coloration intense avec une liqueur ne contenant qu'un dix-millième de fer, très marquée avec un cent-millième, et encore nette avec un millionième. Le ferrocyanure de potassium ne donne déjà plus aucune indication du fer avec la seconde de ces dilutions, ni les sulfocyanates et le sulfhydrate d'ammoniaque avec la dernière. -- *L'ammoniaque* donne avec les sels ferriques, en l'absence des matières organiques telles que l'acide tartrique, un précipité ocreux de sesquioxyde et dans les sels ferreux un précipité de protoxyde blanc qui verdit rapidement et devient enfin brun au contact de l'air : les sels de protoxyde ne sont pas précipités par l'ammoniaque en présence des *sels ammoniacaux*, mais la liqueur brunit rapidement en laissant déposer un précipité brun d'hydrates d'oxyde salin et de peroxyde. -- Les *carbonates alcalins* précipitent les sels de protoxyde en donnant un carbonate d'abord blanc qui verdit et brunit rapidement en se transformant en oxyde ferrique avec dégagement d'acide carbonique. Avec les sels de peroxyde, il se produit un précipité de carbonate basique, sel instable qui perd à chaud tout son acide carbonique. -- Le *carbonate de baryte* précipité déplace à froid tout le peroxyde des persels de fer, à l'état d'hydrate mélangé à un sel basique. -- *L'iodure de potassium* réduit les sels ferriques avec mise en liberté d'iode, qui cristallise si la concentration est suffisante. -- Les solutions des sels ferriques à acides minéraux, additionnés d'*acétates* ou de *formiates alcalins* sont colorées en rouge brun foncé, par suite d'une double décomposition donnant naissance à de l'acétate ou du formiate ferrique. A l'ébullition, tout le fer se sépare à l'état d'acétate ou de formiate basique insoluble. Ces réactions sont empêchées par la présence des matières organiques telles que l'acide tartrique et les sucres. -- Le *cyanure de potassium* donne avec les sels ferreux un précipité jaune brun de cyanure ferreux, soluble dans un excès, avec production de ferrocyanure de potassium. -- Le *ferrocya-*

nure de potassium donne avec les sels de peroxyde un précipité de *bleu de Prusse*, et avec les sels de protoxyde un précipité blanc-bleuâtre qui bleuit rapidement au contact de l'air. -- Le *ferricyanure* donne avec les sels de protoxyde un précipité bleu semblable au bleu de Prusse ; il colore en brun les solutions de peroxyde sans les précipiter. On doit employer une solution récente, obtenue en dissolvant un cristal lavé avec un peu d'eau. Le *sulfocyanate de potasse* est sans action sur les sels de protoxyde et colore en rouge sang les solutions des sels de peroxyde ; cette couleur disparaît par l'addition d'acétate alcalin (la liqueur prenant la coloration brune de l'acétate de fer) et reparaît par l'acide chlorhydrique. Le sulfocyanate de potasse, ajouté en excès, se comporte comme les acétates alcalins et la liqueur se décolore, la coloration rouge se reproduisant par addition d'acide chlorhydrique. Aussi ne doit-on pas oublier, pour la recherche des traces de sels ferriques par la sulfocyanate, d'opérer sur une liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique, ou d'ajouter cet acide ultérieurement. Le chlorure mercurique empêche la réaction du sulfocyanate par suite de la production d'un sel double incolore, $\text{Hg}(\text{CAzS})_2 + \text{HgCl}_2$. -- Les sels de protoxyde sont oxydés par le *permanganate de potasse* qu'ils décolorent.

Il est rare que les solutions des sels de protoxyde ne soient pas plus ou moins oxydées et ne donnent en même temps les réactions des sels de peroxyde.

49. ALUMINIUM. -- L'*hydrogène sulfuré* n'a pas d'action sur les sels d'alumine. -- Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne le même précipité que l'ammoniaque. -- La *potasse et l'ammoniaque* donnent avec les sels d'alumine un précipité blanc d'alumine (cette réaction est empêchée par l'acide tartrique et un grand nombre de matières organiques) ; le précipité est soluble dans un excès de potasse, insoluble dans un excès d'ammoniaque ; aussi l'addition d'une quantité de *chlorhydrate d'ammo-*

niaque suffisante pour qu'il ne reste pas de potasse libre détermine-t-elle la précipitation de l'alumine dissoute dans un excès d'alcali. On peut ainsi facilement vérifier la présence de quantités plus ou moins grandes d'alumine qui existent toujours dans une solution ancienne de potasse. Le *carbonate de baryte* précipité déplace à froid l'alumine mélangée avec un sel basique. -- L'*hyposulfite de soude* précipite complètement, à l'ébullition, l'alumine, en même temps que du soufre, avec production d'acide sulfureux. -- Les acétates alcalins précipitent à l'ébullition, les sels d'alumine à acides minéraux. Le précipité d'acétate se redissout par refroidissement. -- Nous ne citerons que pour mémoire la coloration bleue que l'on obtient en chauffant sur le charbon, avec le chalumeau, l'alumine ou ses sels additionnés de nitrate de cobalt ; cette réaction a lieu avec un grand nombre de sels et n'est pas caractéristique.

Aluminates. -- Les aluminates alcalins donnent des solutions à réaction alcaline ; les *acides* en précipitent l'alumine : un excès redissout cette dernière, avec formation d'un sel d'alumine et d'un sel alcalin.

50. CHROME. -- Le chrome peut exister dans les solutions à l'état de sesquioxyde basique (nous ne parlerons pas ici des sels de protoxyde) et d'acide chromique.

Sels de sesquioxyde. -- Les solutions sont d'une couleur verte ou violette ; ces dernières deviennent vertes, quand on les chauffe après les avoir acidulées. L'*hydrogène sulfuré* est sans action sur les sels de sesquioxyde de chrome. -- Le *sulfhydrate d'ammoniaque* fournit le même précipité que l'ammoniaque.

Les sels de chrome donnent par la *potasse* et l'*ammoniaque* un précipité vert de sesquioxyde, soluble à froid dans un excès de potasse, et se séparant complètement après une

ébullition plus ou moins prolongée, insoluble dans un excès d'ammoniaque ; à froid cependant, de très petites quantités d'oxyde se dissolvent dans un excès d'ammoniaque, en donnant une légère coloration fleur de pêcher. La précipitation du sesquioxyde de chrome est empêchée par l'acide tartrique, et les matières organiques analogues. Le *carbonate de baryte* précipité déplace à froid l'oxyde de chrome à l'état d'hydrate de sesquioxyde mélangé avec un sel basique. La séparation est complète après une digestion suffisamment prolongée. -- Les *acétates alcalins* précipitent incomplètement, à l'ébullition, les sels de chrome à acides minéraux; la précipitation est à peu près complète en présence de grandes quantités de sels ferriques et de sels d'alumine ; cependant la liqueur filtrée contient des traces de chrome et en même temps, d'alumine et de fer qui la colorent. -- L'oxyde et ses sels calcinés dans une capsule d'argent ou dans une capsule de porcelaine avec de la *potasse* et du *chlorate de potasse* donnent une masse jaune contenant du chromate alcalin, et qui reprise par l'eau donne une solution jaune; cette solution additionnée d'un *sel de plomb* en excès et d'un excès de *potasse*, séparée du chlorure de plomb par filtration et sursaturée par l'acide acétique, donne un précipité jaune de chromate de plomb. On peut encore transformer les sels solubles de chrome en chromates, par voie humide, en ajoutant un excès d'alcali de manière à redissoudre le précipité de sesquioxyde et en chauffant la liqueur avec du *bioxyde de plomb* ; il se forme du chromate de plomb qui reste dissous. Dans la liqueur jaune filtrée, l'acide acétique précipite le chromate de plomb. On peut aussi traiter par l'eau oxygénée la solution alcaline de sesquioxyde de chrome; si l'on chauffe doucement, on obtient une liqueur jaune brun qui, si l'on décompose l'excès d'eau oxygénée à l'ébullition, prend la couleur jaune clair des chromates alcalins et avec laquelle on peut obtenir un précipité de chromate de plomb, en opérant comme sur le résidu de l'essai par voie

sèche. On peut aussi oxyder la liqueur alcaline par le *chlore*, le *brome*, les *hypochlorites*.

Chromates. -- L'acide *chromique* et les *chromates* donnent des solutions jaunes ou orangées qui, additionnées d'un acide, sont rapidement réduites par l'*hydrogène sulfuré*; il se précipite du soufre et l'on obtient finalement un sel de sesquioxyde de chrome, donnant une solution verte. Si la liqueur n'est pas acide, on obtient un précipité brun d'oxyde salin hydraté qui se réduit ensuite en sesquioxyde. Les *corps réducteurs* et un grand nombre de *composés organiques* réduisent de même l'acide chromique. L'*alcool* qui est oxydé et transformé en aldéhyde par une solution acide d'acide chromique, est sans action sur une solution de chromate neutre alcalin. -- Les chromates donnent, avec les *sels de plomb*, un précipité jaune de *chromate de plomb*, peu soluble dans l'acide azotique, insoluble dans l'acide acétique, très soluble dans les *alcalis caustiques*, assez soluble dans les *carbonates alcalins* qui le transforment, mais très lentement, même à chaud, en carbonate de plomb. Si l'on n'ajoute qu'une quantité d'alcali insuffisante pour dissoudre complètement le chromate de plomb, une partie se dissout et il se forme des chromates basiques insolubles, de couleur plus foncée (jaune brun ou rouge) qui se dissolvent dans une plus grande quantité d'alcali. Dans un mélange contenant des acides pouvant précipiter les sels de plomb, on caractérisera l'acide chromique en ajoutant un excès de sel de plomb et un excès de soude caustique ; la liqueur filtrée, additionnée d'acide acétique; donne un précipité composé d'un sel basique de plomb et de chromate de plomb; si l'acide acétique est en excès, le sel basique se dissout et le chromate reste insoluble. -- Les *chromates* forment, avec les *sels de baryte*, un précipité jaune clair de chromate de baryte, soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique, insoluble dans l'acide acétique; les carbonates alcalins le transfor-

ment facilement, en solution concentrée et à l'ébullition, en *carbonate de baryte* et en chromate alcalin (voir les propriétés du *chromate de baryte*, 56 p. 93).

Lorsque dans une liqueur contenant de l'acide chromique, même en quantité extrêmement faible (après avoir ajouté un peu d'acide sulfurique dilué, si la réaction est neutre ou alcaline), on ajoute, dans un tube à essai, deux ou trois gouttes d'*eau oxygénée*, on obtient immédiatement une belle teinte bleue, fugace, due à la production d'*acide perchromique*. On obtient un résultat beaucoup plus net, si l'on ajoute de l'éther avant de verser l'eau oxygénée, et si l'on agite ensuite le mélange ; l'éther en dissolvant l'acide perchromique et le soustrayant à l'action de l'acide sulfurique, forme une couche supérieure beaucoup plus colorée, et dont la coloration subsiste pendant un temps très long.

L'*acide chlorhydrique* transforme rapidement à chaud l'acide chromique en sesquichlorure de chrome vert, avec dégagement de chlore; cette action cesse de se produire à partir d'une certaine dilution, contrairement à ce qui a eu lieu avec les permanganates. -- L'*acide sulfurique* concentré donne à chaud du sulfate de sesquioxyde et de l'oxygène. -- L'acide chromique est déplacé par les *acides minéraux*. -- L'*acide acétique* transforme partiellement les chromates neutres alcalins en bichromates, mais ne déplace pas l'acide chromique du bichromate. L'acide chromique libre déplace l'acide acétique dans les acétates alcalins. Le bichromate le déplace partiellement.

51. NICKEL -- Dans les conditions ordinaires, l'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les solutions de nickel contenant un excès d'acide minéral, mais la précipitation est complète dans une solution, même acide, d'un sel à acide organique, ou dans une solution acidulée par un acide minéral et additionnée d'un excès d'acétate alcalin. -- Le *sulphydrate d'ammoniaque*

donne un précipité noir de sulfure. Ce sulfure est un peu soluble dans un excès de réactif, lorsque ce dernier est coloré en jaune par du soufre dissous; aussi la liqueur qui surnage passe-t-elle toujours colorée en brun à travers le filtre; elle ne se décolore, avec précipitation du sulfure de nickel, qu'après sursaturation par un acide. C'est une propriété assez caractéristique des sels de nickel.

La coloration est assez intense si le sulfure d'ammonium est fortement chargé de soufre; mais si le réactif est absolument exempt de soufre, et si l'on évite l'accès de l'air pendant la filtration, la totalité du sulfure reste sur le filtre et la liqueur filtrée est incolore, même lorsque le sulfhydrate a été employé avec grand excès.

Il en est de même avec le sulfhydrate de sulfure d'ammonium, avec les dissolutions de sulfure de sodium et le sulfhydrate de sulfure de sodium.

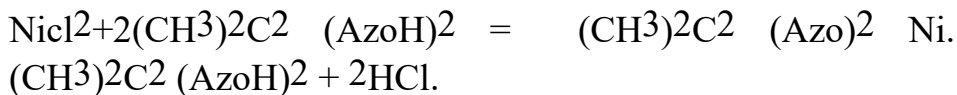
Le sulfure de nickel, aussi bien que celui de cobalt, est peu soluble dans l'acide chlorhydrique même assez concentré, plus insoluble même que la plupart des sulfures précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide dilué. Il y a là une sorte de contradiction avec ce fait que les sels de nickel et de cobalt à acide minéral ne sont pas précipités immédiatement, en liqueur acide, par l'acide sulfhydrique. Cette contradiction peut s'expliquer en supposant que les sulfures de ces deux métaux, au moment de leur mise en liberté, éprouvent une condensation comparable à celle produite par la calcination, sur l'alumine et sur le sesquioxyde de chrome précipités, et que c'est à cette transformation moléculaire qu'ils doivent leur grande stabilité. Le sulfure de nickel se dissout facilement dans l'acide azotique et dans l'eau régale. -- La *potasse* et la *soude* donnent un précipité vert pré d'oxyde hydraté, insoluble dans un excès. La présence de l'*acide tartrique* empêche complètement la précipitation par la soude, et incomplètement la précipitation par la potasse. -- L'*ammoniaque* donne un pré-

cipité analogue, mais soluble dans un excès, avec production d'une liqueur bleue. La potasse reprécipite l'oxyde hydraté de cette solution. En présence de sels ammoniacaux ou dans une liqueur acide, l'ammoniaque ne donne aucun précipité. -- Les *carbonates alcalins* donnent un précipité de carbonate hydraté; vert clair, insoluble dans un excès. -- Le *carbonate d'ammoniaque* donne le même précipité, mais un excès le redissout. -- Le *cyanure de potassium* forme avec les sels de nickel, de même qu'avec ceux de cobalt, un cyanure insoluble. Ce cyanure se dissout dans un excès de réactif avec formation d'un cyanure double soluble, précipitable par l'action des acides ; mais en présence du chlore (*eau de chlore*) ou de l'*hypochlorite de soude* pur, se forme avec le cobalt un cobalticyanure K_3CoCy_6 , dont la solution n'est plus précipitée par les acides, contrairement à ce qui a eu lieu avec le nickel pour lequel la reprécipitation se fait lentement (il faut quelquefois attendre une heure pour qu'elle produise). -- La réaction suivante est très sensible et très caractéristique ; elle donne même un procédé de dosage très exact du nickel : Si l'on traite une solution non acide de nickel, même très diluée par une solution de *diméthylglyoxime* (1), il se produit un précipité

1 *Préparation de la diméthylglyoxime*. -- On part de la méthyléthylacétone $CH_3-CO-CH_2-CH_3$, qui est transformée en dérivé nitrosé par le nitrite d'anyle ; ce dérivé nitrosé s'isomérisé en monométhylglyoxime $CH_3-CO-CAzOH-CH_3$. Cette dernière traitée par l'hydroxylamine donne la diméthylglyoxime $CH_3-CAzOH-CAzOH-CH_3$.

Introduire dans un ballon 100gr. de méthyléthylacétone ; ajouter 1cc HCl pur, puis, peu à peu et en refroidissant, 170 gr. de nitrite d'anyle *pur*. Laisser en contact 4 ou 5 heures. Dans une ampoule à décantation, agiter le produit de la réaction avec de la soude diluée et de l'éther. L'éther dissout l'excès de nitrite d'anyle, la soude dissout le dérivé nitrosé. La solution alcaline est recueillie dans une autre boule à décantation et saturé par HCl qui met en liberté la monoxime, puis épuisée à l'éther. L'éther est distillée. Sur le résidu, faire agir 150 gr. d'hydroxylamine dissous dans 500 gr. d'eau. Ajouter : soude pure, 70 gr, dissous dans 300 gr. d'eau, La réaction commence à fro; achever au bain-marie. Laisser refroidir, aciduler par HCl ; la diméthylglyoxime précipité. Recueillir, lavez à l'eau, dessécher, faire cristalliser dans l'alcool à chaud. Rendement 70 à 75 %.

d'une très belle couleur rose de diméthylglyoxime de nickel (Tschugaeff).



Comme le précipité est soluble dans les acides forts, il est bon, pour éviter une redissolution, partielle dans l'acide mis en liberté, d'ajouter, au préalable, de l'ammoniaque à la solution de nickel, de manière à avoir une liqueur limpide et légèrement alcaline, mais en évitant un trop grand excès qui pourrait gêner la précipitation. On peut se servir d'une solution de diméthylglyoxime à 1 p. 100 dans l'alcool à 90°, soit, sensiblement, une solution saturée à la température ordinaire. Dans les solutions très diluées, on obtient d'abord une liqueur rose; puis, le précipité se produit à l'ébullition. Le réactif donne avec les sels de cobalt une coloration et un précipité bruns et la réaction des sels de nickel est à peine appréciable en présence de 10 parties de cobalt. On peut cependant caractériser nettement des traces de nickel dans les sels de cobalt, en traitant la liqueur, additionnée d'ammoniaque jusqu'à redissolution *complète* du précipité, par quelques centimètres cubes d'eau oxygénée et en la laissant bouillir quelques minutes pour décomposer l'excès de H₂O₂. On filtre, on traite la liqueur filtrée par la diméthylglyoxime et l'on fait bouillir. Il se produit une coloration, puis un précipité rose. (La liqueur filtrée après ébullition avec H₂O₂ est légèrement colorée en brun plus ou moins rose; mais, en l'absence de nickel, la teinte rose disparaît après ébullition avec le réactif; en présence du nickel, au contraire, on observe la coloration et le précipité caractéristique.) -- Les sels de nickel donnent avec le borax, dans la flamme oxydante, une perle d'une coloration peu intense, violacée à chaud, brune à froid, devenant trouble dans la flamme réductrice par suite de la réduction du nickel. Le métal réduit finit par se rassembler en un flocon noir, si l'on continue

à chauffer pendant un temps assez long, et la perle se décolore.

Nous verrons dans le paragraphe suivant, comment on peut caractériser le nickel en présence du cobalt.

52. COBALT. -- L'*hydrogène sulfuré* se comporte comme avec les sels de nickel. -- Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité noir de sulfure insoluble dans un excès. (Voir la remarque faite dans le paragraphe précédent sur l'insolubilité de ce sulfure dans l'acide chlorhydrique et la précipitation possible par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur dont l'acidité est due à un acide organique.) La *potasse* et la *soude* donnent un précipité bleu de sels basiques, insoluble des un excès d'alcali dilué qui le transforme en oxyde hydraté de couleur rose. Ces précipités, dont la formation est empêchée par la présence de l'acide tartrique, brunissent à l'air en s'oxydant. -- Le même précipité est produit par l'*ammoniaque*, mais il se redissout facilement dans un excès, en formant une solution brune d'où la potasse précipite une partie du métal à l'état de sel basique bleu. En présence de sels ammoniacaux, ou dans une liqueur acide, l'*ammoniaque* ne donne pas de précipité. -- Les *carbonates alcalins* donnent un précipité de carbonate hydraté de couleur rose, insoluble dans un excès. -- Le *carbonate d'ammoniaque* précipite le même sel, mais un excès le redissout. -- Si dans une dissolution d'un sel de cobalt, additionnée d'un excès de potasse caustique, puis d'acide acétique jusqu'à redissolution du précipité formé, on verse une solution concentrée d'*azotite de potasse* légèrement acidulée par l'acide acétique, il se forme de suite, si la dissolution est concentrée, et au bout de quelque temps, si elle est étendue, un précipité brun, puis jaune et cristallin, d'azotite double de cobalt et de potasse. La séparation du cobalt n'est complète qu'après vingt-quatre heures, à une température tiède. -- Le *xanthate de potassium* forme avec les sels de cobalt un xanthate inso-

luble dans l'ammoniaque, tandis que les sels de nickel donnent un composé soluble dans cette dernière (Phipson), ce qui donne un procédé de recherche de traces de cobalt en présence du nickel. (Voir p. 81).

-- La réaction, suivante (Vogel) est extrêmement sensible et permet, d'après Treadwell, de déceler jusqu'à 2 centièmes de milligramme.

Si l'on ajoute, à une liqueur contenant du cobalt, une solution concentrée, à 50 0/0, par exemple, de *sulfocyanate d'ammonium*, il se produit un cobaltosulfocyanate d'ammonium communiquant à la liqueur une belle coloration bleue; par addition d'eau cette coloration bleue disparaît. Le cobaltosulfocyanate est soluble dans les divers dissolvants, et principalement dans l'alcool amylique. Pour donner à la réaction la plus grande sensibilité, on traite la liqueur à essayer, réduite à un petit volume, par un excès de sulfocyanate d'ammonium en solution concentrée et on agite avec l'alcool amylique qui se sépare en formant une couche supérieure bleue. On peut ainsi caractériser des traces de cobalt dans la plupart des sels de nickel du commerce.

La réaction n'est pas influencée par la présence du nickel qui ne cède à l'alcool amylique qu'une coloration verdâtre ; mais la présence des sels ferriques dont le sulfocyanate est soluble dans l'alcool amylique s'oppose à la recherche du cobalt. On peut obtenir la coloration bleue du cobalt malgré la présence du fer, en ajoutant un excès d'un tartrate alcalin, mais il est préférable d'éliminer le fer au préalable, ainsi qu'on le fait d'habitude dans la séparation des métaux.

La réaction est moins sensible avec le *sulfocyanate de potassium* ou de *sodium* qu'avec le sulfocyanate d'ammoniacum.

-- Les composés du cobalt, même en très petite quantité, donnent avec le *borax* une perle bleue, et ce caractère est important, car il permet de distinguer facilement le cobalt en présence du nickel: On obtient encore une perle bleue avec une

partie du sulfure de cobalt mélangée à quatre ou cinq parties de sulfure de nickel. Mais si la proportion du cobalt par rapport au nickel est très faible, on ne constate plus la coloration bleue. Dans ce cas, il suffit de chauffer assez longtemps la perle à la flamme d'un chalumeau à gaz, dans laquelle on ne laisse pénétrer qu'une quantité d'air limitée ; le nickel se réduit, se rassemble en un flocon noir et la perle reste colorée en bleu. Si cette coloration est trop faible, on introduit dans la même perle une nouvelle quantité du mélange. Si l'action de la chaleur a été suffisamment prolongée, on obtient ainsi une coloration bleue aussi intense et aussi nette qu'en l'absence du nickel.

RECHERCHE DU NICKEL EN PRESENCE DU COBALT. -- Cette recherche peut être faite par un procédé très rapide, mais qui manque de précision et de certitude, fondé sur la solubilité du sulfure de nickel dans le sulfhydrate d'ammoniaque, lorsque ce dernier contient du soufre en dissolution. Il suffira de verser un très grand excès de ce réactif dans une portion de la liqueur obtenue après le traitement par H^2S et par l'ammoniaque. La présence du nickel sera caractérisée par la coloration brune de la liqueur filtrée. On ne doit pas oublier cependant que le sulfure de cobalt commence à se dissoudre lui-même dans ces conditions, si la quantité de soufre dissoute dans le sulfhydrate d'ammoniaque devient très considérable, Il faut donc employer un réactif contenant du soufre, mais n'en renfermant pas une trop grande quantité, ce qui rend la réaction incertaine, si l'on fait usage d'un réactif dont on ne connaît ni l'origine, ni le degré d'altération produite par l'action de l'air.

D'autre part, on ne dissout ainsi qu'une très faible proportion de nickel et la coloration est quelquefois peu marquée, surtout s'y a une grande quantité de cobalt.

Il est facile, cependant, en utilisant une réaction analogue à celles que nous avons déjà vues pour le platine et pour le

fer, d'obtenir une liqueur exempte de soufre, et contenant en dissolution la *totalité* du nickel, s'il est seul, et une fraction importante de ce métal quand il y a en même temps du cobalt. Si l'on verse, en effet, dans la solution d'un sel de nickel, un excès de soude, après y avoir ajouté une quantité d'acide tartrique suffisante pour empêcher la précipitation de l'oxyde de nickel par l'alcali (1), l'hydrogène sulfuré n'y précipite plus le nickel, mais le sulfure qui se produit reste dissous dans le sulfure de sodium, même après que l'on a fait passer le gaz sulfhydrique jusqu'à refus. On obtient ainsi une liqueur, non plus colorée légèrement en brun, mais complètement noire, qui traverse le filtre sans laisser de résidu. Si, avant de faire passer l'hydrogène sulfuré, on a soin de diluer avec un grand volume d'eau, on peut suivre facilement les changements de couleur de la liqueur qui reste parfaitement limpide.

L'acide tartrique, ajouté au sel de nickel, n'a ici d'autre rôle que d'empêcher la précipitation de l'oxyde. On peut, d'ailleurs, constater des faits analogues en traitant immédiatement par l'hydrogène sulfuré l'oxyde de nickel précipité par un excès de soude. Le sulfure de nickel produit se dissout encore en proportion notable dans le sulfure alcalin.

Il n'en est pas de même si l'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une solution ammoniacale d'oxyde de nickel. Le sulfure métallique formé ne se dissout que si l'oxygène de l'air intervient en mettant du soufre en liberté. Si l'on évite le contact de l'air, le sulfure d'ammonium ou le sulfhydrate de sulfure ne dissolvent pas la moindre quantité de sulfure de nickel, et la liqueur filtrée est incolore. Le sulfure de nickel, au moment de sa formation, est donc soluble dans le sulfure de sodium, mais non dans le sulfure d'ammonium, de même que l'alu-

1 Cet essai doit être fait avec la soude plutôt qu'avec la potasse qui précipiterait plus ou moins complètement l'oxyde de nickel, malgré la présence de l'acide tartrique.

mine précipitée se dissout dans les alcalis et est insoluble dans l'ammoniaque.

Le sulfure de cobalt précipité ne se dissout pas dans les sulfures et sulfhydrates de sulfure d'ammonium ou de sodium. Ce n'est que lorsque ces derniers contiennent en dissolution une grande quantité de soufre que l'on peut constater une légère coloration brune de la liqueur filtrée, qui contient alors des traces de cobalt.

Si l'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution d'un sel de cobalt additionnée d'acide tartrique et d'un excès de soude, le cobalt se précipite complètement à l'état de sulfure, et l'on constate que, si l'on fait passer l'hydrogène sulfuré, jusqu'à refus, la liqueur séparée du précipité par filtration ne renferme pas de cobalt et reste complètement incolore, si l'on évite l'action de l'air. Si l'on n'a pas employé une quantité d'acide sulfhydrique suffisante pour saturer l'alcali, de petites quantités de cobalt peuvent être retrouvées dans la liqueur filtrée qui brunit, dans ce cas, au contact de l'air.

Les différences très nettes que l'on constate dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de nickel et sur les sels de cobalt peuvent être utilisées pour rechercher qualitativement les plus petites quantités de nickel en présence d'un très grand excès de cobalt.

La liqueur pouvant contenir ces deux métaux est additionnée d'*acide tartrique* et d'un excès de soude (et non de potasse), l'addition de l'acide tartrique ayant pour but d'empêcher la précipitation des oxydes métalliques par l'alcali. L'excès de soude doit être suffisant, non seulement pour saturer les acides contenus dans la liqueur, mais encore pour former le sulfure de sodium avec lequel le sulfure de nickel doit entrer en combinaison. Elle est ensuite soumise à l'action d'un courant d'*hydrogène sulfuré* jusqu'à refus (cette dernière condition étant nécessaire pour obtenir une précipitation complète du

cobalt) et filtrée immédiatement. En l'absence complète du nickel, la liqueur filtrée est tout à fait incolore. Ce n'est qu'au bout d'un temps assez considérable qu'elle jaunit sous l'action de l'air, par suite d'une mise en liberté du soufre. La présence du nickel est, au contraire, indiquée par la coloration de la liqueur, noire, si ce métal est en quantité notable ; brune, si la proportion est faible ; sensible encore, s'il n'y a que des traces de métal. On peut ainsi constater la présence du nickel dans un grand nombre de sels, de cobalt du commerce, vendus comme, purs. Si l'on ajoute quelques millièmes d'un sel de nickel à un sel de cobalt pur, la réaction donne des indications très nettes.

La séparation du sulfure de cobalt détermine un entraînement d'une fraction du nickel dans des proportions variant avec la dilution du liquide. Inversement, une certaine quantité de cobalt reste en dissolution dans un liquide contenant un grand excès de nickel. Aussi ne peut-on utiliser la réaction précédente pour la séparation quantitative des deux métaux ; mais, au point de vue qualitatif, la coloration noire ou brune, après l'action de l'hydrogène sulfuré, permet de caractériser des quantités notables ou des traces de nickel en présence du cobalt, d'une manière beaucoup plus rapide et plus sûre que la plupart des méthodes qui ont été indiquées dans ce but.

On doit opérer en l'absence de sels ammoniacaux et éviter la présence d'une quantité notable de sels étrangers, qui rendent plus rapides les transformations moléculaires du sulfure de nickel et s'opposent à la production d'une combinaison soluble avec le sulfure alcalin. On peut très avantageusement faire l'essai en précipitant par le sulfhydrate d'ammoniaque la liqueur traitée par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque, séparant les sulfures de zinc et de manganèse par l'acide chlorhydrique dilué, dissolvant les sulfures de nickel et de cobalt dans un peu d'eau régale, dont on évapore complètement l'excès au bain-marie, et reprenant par l'eau.

Si l'on se trouve en présence d'une quantité de cobalt extrêmement faible, la précipitation du sulfure de cobalt peut être empêchée par la dilution, et l'on obtient, dans ce cas, une liqueur plus ou moins colorée en brun clair, en l'absence du nickel. On évitera cette cause d'erreur en employant un assez grand excès de soude et surtout en ne dissolvant les chlorures, après l'évaporation de l'eau régale, que dans un petit volume d'eau, si le volume du précipité de sulfures de nickel et de cobalt est très faible.

La recherche du nickel en présence du cobalt peut être faite aussi, avec une extrême précision, par la réaction de la diméthylglyoxime (p. 74).

RECHERCHE DU COBALT EN PRESENCE DU NICKEL. -- Nous avons vu (p. 76) que des quantités notables de cobalt peuvent être caractérisées facilement par la *perle de borax*, en présence de proportions considérables de nickel, surtout en opérant, s'il y a peu de cobalt, dans la flamme réductrice et en prolongeant l'action de la chaleur. -- De petites proportions de cobalt peuvent être encore caractérisées par l'*azotite de potassium* (p. 75).

-- On peut encore caractériser très rapidement des traces très faibles de cobalt par le *xanthate de potassium* (p. 75). Le procédé dont le principe a été indiqué par Phipson, s'appuie sur les propriétés des xanthates de nickel et de cobalt, étudiées par MM. Délépine et Compin, et a été perfectionné par M. Compin qui a utilisé la solubilité de ces corps dans les solvants organiques.

On prend quelques centimètres cubes d'une solution au dixième de nickel dans lequel on recherche la présence du cobalt. On acidule avec deux gouttes d'acide chlorhydrique pur, puis on ajoute peu à peu une solution aqueuse fraîche au cinquième de xanthate de potassium (1) en quantité suffisante

1 On peut aussi préparer la solution de xanthate, alcalin, en ajoutant la quantité théorique de sulfure de carbone à une dissolution de potasse ou de soude dans l'alcool absolu, ou mieux, d'alcoolate de sodium obtenu en dissolvant du sodium dans l'alcool absolu.

pour précipiter tout le métal, mais en évitant un trop grand excès. On obtient un volumineux précipité brun-chocolat de xanthate de nickel. On ajoute un volume égal d'ammoniaque pure qui dissout le xanthate de nickel en donnant une belle coloration bleue qui change peu à peu. A ce moment, si le nickel contient une petite proportion de cobalt qui peut s'abaisser jusqu'à 1/2000, on aperçoit au sein du liquide de petits grains verts constitués par du xanthate de cobalt insoluble dans l'ammoniaque. Si l'on ajoute une quantité d'éther telle que tout ce dernier ne soit pas dissous, et si on agite, l'éther, après repos se sépare plus ou moins coloré en vert, suivant la proportion du cobalt. La coloration est très nette avec 1/2000e. On peut aussi déceler un dix-millième et même une proportion inférieure, en diminuant la proportion d'éther, surtout si l'on opère sur un sel de nickel bien exempt de fer qui colore l'éther en jaune.

-- La réaction de Voyel (production de *cobaltosulfocyanate* d'ammonium, p. 70) permet enfin de rechercher d'une manière encore plus précise la recherche du cobalt en présence du nickel.

53. ZINC. -- L'*hydrogène sulfuré* ne précipite pas les solutions contenant un excès suffisant d'acide minéral. Il précipite partiellement les solutions neutres, ou très légèrement acidulées. La précipitation est complète après addition d'acétate alcalin, ou dans le cas de sels à acide organique.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité blanc de sulfure, insoluble dans un excès. Ce sulfure n'est pas attaqué par l'acide acétique ; mais il est dissous facilement par les acides minéraux. -- L'*ammoniaque* et la *potasse* donnent un précipité blanc d'oxyde hydraté, soluble dans un excès de chacun de ces deux réactifs. -- Les carbonates alcalins donnent un carbonate basique de zinc hydraté insoluble dans un excès. -- Le *carbonate d'ammoniaque* donne le même précipité,

mais un excès le redissout. -- La précipitation par les alcalis et les carbonates alcalins ne se produit pas ou est incomplète en présence des corps tels que l'acide tartrique. -- Le *ferricyanure de potassium* donne un précipité blanc jaunâtre, insoluble dans l'acide chlorhydrique: -- Le *ferricyanure*, un précipité jaune sale, soluble dans l'acide chlorhydrique. L'oxyde et le sulfure de zinc se colorent en jaune par l'action de la chaleur et redeviennent blancs par refroidissement.

Zincates. -- Les combinaisons de l'oxyde de zinc avec les alcalis donnent des solutions à réaction alcaline ; les *acides* en précipitent de l'oxyde de zinc ; un excès redissout ce dernier, avec formation d'un sel de zinc et d'un sel alcalin.

CARACTERES DU SULFURE DE ZINC. -- Le zinc étant généralement séparé à l'état de sulfure dans les recherches qualitatives et même dans les analyses quantitatives, il est utile de rappeler ici quelques-unes des conditions qui peuvent influencer sur la précipitation de ce corps et sur les caractères du sulfure de zinc.

Le sulfure de sodium donne, avec une solution de sulfate de zinc, un précipité de sulfure de zinc ; si l'on remplace le sulfure alcalin par le sulfhydrate de sulfure, le sulfure de zinc se forme encore si l'on emploie ce dernier en quantité équivalente si l'on verse le double, de sulfhydrate de sulfure, on n'obtient pas de précipité, mais une liqueur limpide ou opalescente, qui fournit un précipité lorsqu'on ajoute, soit de la soude, soit un acide.

La combinaison soluble du sulfure de zinc et du sulfhydrate de sulfure alcalin, comparable à celle de l'oxyde de zinc et de l'hydrate de potasse, se produit encore plus nettement de manière suivante :

Si, dans la liqueur alcaline obtenue en versant une dissolution de sulfate de zinc dans de la soude, jusqu'à ce que l'oxyde

de zinc cesse de se redissoudre, on fait passer de l'hydrogène sulfuré; on constate que les premières bulles de gaz déterminent la précipitation du zinc à l'état de sulfure. Si l'on continue l'action de l'hydrogène sulfuré, ce précipité se redissout et l'on obtient en quelques instants une liqueur complètement limpide, pourvu que la dilution soit assez grande, par exemple, avec une liqueur préparée avec des solutions de soude et de sulfate de zinc à 10 p. 100 et diluée ensuite, au dixième. Les acides faibles et les alcalis y précipitent encore du sulfure de zinc ; la même précipitation se produit à l'ébullition.

Si, après avoir fait passer les premières portions d'hydrogène sulfuré, de manière à précipiter le sulfure de zinc, on ne prolonge pas l'action du courant gazeux et si l'on conserve le mélange à l'abri de l'air, on constate, au bout d'un certain temps, que le sulfure de zinc n'est plus susceptible de se redissoudre par l'action d'une nouvelle quantité d'hydrogène sulfuré, quel que soit le temps pendant lequel on fait passer ce gaz dans la liqueur.

Cette transformation peut être immédiate ou lente ; elle est d'autant plus rapide que la température est plus élevée ; elle se produit instantanément à partir d'une certaine température, variable pour chaque milieu, d'autant moins élevée que la liqueur est moins alcaline, la dilution moins grande, et que la liqueur contient une plus grande quantité de sels étrangers dissous, notamment des sels alcalins et des sels d'ammonium.

Si l'on précipite du zinc en solution alcaline par l'acide sulfhydrique, dans des conditions telles que le sulfure se produise et demeure à l'état protomorphique, soluble dans le sulfhydrate de sulfure de sodium, et si on lave par décantation le précipité avec de l'eau refroidie et contenant en dissolution de l'hydrogène sulfuré, en évitant l'accès de l'air: de telle sorte que les transformations qui pourront être observées ne puissent être attribuées à une perte d'hydrogène sulfuré, ou à une oxydation, le précipité disparaît à un moment donné

tout entier ; mais on constate, si le précipité primitif est assez considérable et si le lavage dure un temps suffisant, que la partie qui reste dans le fond du vase se transformé lentement et contient, même avant que le lavage ne soit complet, une certaine proportion de sulfure insoluble dans une quantité de sulfhydrate de sulfure de sodium supérieure à celle dans laquelle il pouvait se dissoudre complètement au début. Cette influence du lavage, qui détermine ainsi une transformation du sulfure de zinc, malgré la dilution résultant de ce lavage. et la disparition des sels étrangers qui ne peuvent que faciliter cette transformation, peut être expliquée par la diminution progressive de l'alcalinité de la liqueur.

Le sulfure de zinc, même après cette transformation, se dissout complètement, à un moment donné, dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

On peut constater très nettement l'existence de deux variétés de sulfure de zinc précipité possédant par rapport au sulfure anhydre la même composition. Chacune d'elles peut exister sous des états d'hydratation et de condensations variables, mais elles sont complètement distinctes, et nous n'avons pu les transformer directement l'une dans l'autre, entre zéro et 100 degrés. L'une se produit avec les composés dans lesquels l'oxyde de zinc (oxyde indifférent) joue le rôle d'un acide, l'autre avec les composés dans lesquels il joue le rôle d'une base.

SULFURE DE ZINC ACIDE. -- C'est de cette variété obtenue par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution alcaline de zincate de soude, qu'il a été question plus haut. Elle se présente au microscope sous la forme de masses transparentes, gélatineuses. Une fois que le sulfure a été transformé, par l'action de la chaleur, ou sous plusieurs autres influences, on constate qu'il s'est subdivisé en particules distinctes, infiniment petites, transparentes, qui, même sous les plus forts

grossissements, ne présentent qu'une apparence douteuse de cristallisation, mais dont l'ensemble diffère complètement du sulfure amorphe obtenu d'abord ; il n'exerce aucune action sur la lumière polarisée et réfléchit mal la lumière au microscope. La différence survenue dans ses propriétés chimiques, démontre, du reste, qu'il a subi une modification profonde.

Outre son aspect au microscope, la solubilité de ce sulfure de zinc, transformé ou non, dans une dissolution aqueuse d'hydrogène sulfuré permet de le différencier du sulfure basique. Cette solubilité peut être observée, même après qu'il a été débarrassé de toute trace d'alcali par des lavages multiples à l'eau bouillante, dans les ballons remplis et bouchés pour éviter l'accès de l'air.

SULFURE DE ZINC BASIQUE. -- Le sulfure de zinc précipité d'une dissolution d'un sel de zinc par l'hydrogène sulfuré peut encore exister sous deux états, amorphe et cristallisé, et passer du premier dans le second, dans des conditions comparables à celles dans lesquelles s'opère la transformation du sulfure, acide, précipité d'une liqueur alcaline. La température de transformation dépend en outre de la nature des acides combinés à l'oxyde de zinc et paraît être d'autant plus élevée que l'acide est plus faible. C'est ainsi que le sulfure se précipite presque toujours à l'état cristallisé dans une solution de sulfate de zinc, amorphe, dans le cas de l'acétate. Mais il est facile cependant, en s'appuyant sur les observations faites sur le sulfure de zinc acide, de l'obtenir amorphe ou cristallisé, soit avec le sulfate, soit avec l'acétate.

Ce sulfure diffère complètement du sulfure acide.

Le sulfure cristallisé obtenu, immédiatement ou après transformation du sulfure amorphe, se présente au microscope sous l'aspect de cristaux, à arêtes très nettes et qui, malgré leur opacité assez grande, réfléchissent très nettement la lumière au microscope.

Le sulfure cristallisé est complètement insoluble dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, qui ne dissout du reste que des traces négligeables du sulfure amorphe.

Remarquons, en terminant, que le sulfure de zinc (sulfure acide) peut subsister après qu'il a été formé, malgré l'addition d'un léger excès d'acide tel que l'acide acétique. On peut même le précipiter d'une liqueur primitive acide, lorsque l'acidité est due à un acide à fonction alcoolique. C'est ce qui a lieu si l'on ajoute un petit excès d'acide tartrique dans une solution alcaline de zincate de soude. On peut séparer par l'acide sulfhydrique de cette liqueur un sulfure de zinc soluble dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Cette exception apparente s'explique en admettant que le sulfure de zinc joue ici un rôle semblable à celui des oxydes acides dans les émétiques.

Au point de vue analytique, les faits précédents montrent que, dans la séparation des métaux, la précipitation du sulfure de zinc pourrait, dans certaines conditions, ne pas se produire ou être incomplète. On ne doit faire usage que des sulfures alcalins et non des sulphydrates de sulfures, surtout si l'on fait la précipitation à froid ; de même, on ne peut substituer à l'emploi des sulfures alcalins celui de l'acide sulfhydrique, en faisant passer ce gaz dans la liqueur alcaline et la précipitation du sulfure de zinc par l'hydrogène sulfuré dans un milieu alcalin ne doit être effectuée que dans le liquide sursaturé par l'acide acétique. Le sulfure de zinc précipité en liqueur acide présente aussi l'avantage de pouvoir être séparé par filtration et lavé plus facilement.

54. MANGANESE. -- *L'hydrogène sulfuré* est sans action sur les solutions des sels de manganèse, même en présence d'acétate alcalin. -- Le *sulphydrate d'ammoniaque* donne un précipité de sulfure hydraté de couleur chair, insoluble dans un

excès. Ce sulfure est soluble dans l'acide acétique (1). -- La *potasse* et l'*ammoniaque* (l'ammoniaque incomplètement) précipitent les sels de manganèse ; le précipité blanc d'hydrate de protoxyde est insoluble dans un excès ; il brunit rapidement au contact de l'air en se transformant en hydrate d'oxyde salin. Les sels ammoniacaux empêchent la précipitation, par suite de la formation de sels doubles, mais la liqueur ne tarde pas à brunir en laissant déposer de l'oxyde salin. Cette production de l'oxyde salin, soit dans la solution ammoniacale, soit par la transformation du précipité de protoxyde, est très caractéristique. -- Les *carbonates alcalins* précipitent du carbonate de manganèse blanc, insoluble dans un excès, brunissant lentement à l'air. -- Les corps tels que l'acide tartrique empêchent la précipitation par les alcalis et quelquefois même par les carbonates alcalins. -- Une solution neutre acide ou alcaline d'un sel de protoxyde de manganèse, donne avec le *manganate* ou le *permanganate* de potasse un précipité brun noir d'*oxyde salin*, facilement attaquant par l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. -- Les composés du manganèse chauffés avec un peu de *potasse* et de *chlorate*

1 Lorsqu'il a été précipité dans des conditions convenables, le sulfure rose de manganèse se transforme plus ou moins rapidement en sulfure vert, beaucoup plus dense et plus facile à laver, quelquefois même, sous la forme de cristaux vert foncé, brillants, visibles à l'oeil nu.

Pour obtenir le sulfure vert à la température ordinaire, on doit éviter la présence d'une quantité notable de sels étrangers et, par suite, chasser la majeure partie de l'acide en excès, dont la neutralisation ultérieure par l'ammoniaque donnerait un sel ammoniacal, et alcaliniser la liqueur diluée par l'ammoniaque ajoutée en proportion d'autant plus grande que la liqueur contient plus de sels étrangers. Le sulfhydrate d'ammoniaque ne doit être ajouté qu'après l'ammoniaque. Ce n'est qu'en l'absence de sels étrangers et en liqueur neutre étendue que, sans addition préalable d'ammoniaque, on obtient à froid du sulfure verdissable.

En faisant la précipitation de la liqueur à 100° et en laissant digérer au bain-marie, on obtient toujours du sulfure vert, si l'on ajoute de l'ammoniaque dans la liqueur chaude, avant de verser le sulfhydrate, quelle que soit l'acidité de la liqueur ou la proportion des sels étrangers. Vers 100°, l'addition préalable d'ammoniaque n'est pas indispensable pour la production du sulfure vert en liqueur neutre et en l'absence des sels étrangers, ou en présence de très grandes quantités de ces derniers ; au contraire la présence de quantités moyennes de sels étrangers détermine, en l'absence de l'ammoniaque, la formation d'un sulfure rose, stable même à 100°.

de potasse dans une capsule de porcelaine donnent une masse verte de manganate, soluble dans l'eau avec production d'une liqueur verte qui devient rose quand on l'acidule par un acide étendu en se transformant en permanganate. Cette réaction est extrêmement sensible. -- Les composés du manganèse donnent à la flamme oxydante avec le *borax* une perle de couleur améthyste, brune si la concentration est grande. La coloration disparaît dans la flamme réductrice.

Lorsqu'un corps oxydable se trouve dans un milieu susceptible de fournir de l'oxygène, mais dans des conditions telles que l'oxydation ne commence pas encore ou ne se produise que très lentement, l'addition d'une trace d'un sel de manganèse, dans un très grand nombre de cas, détermine ou accélère très notablement la réaction.

Si l'on chauffe, par exemple, une solution d'acide oxalique, avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique, dilués de telle sorte qu'il ne se produise pas de dégagement gazeux et si l'on ajoute une trace d'un sel quelconque de manganèse, la décomposition de l'acide oxalique commence en quelques instants ; même si l'on cesse de chauffer, il se dégage de l'acide carbonique et de l'azote. Si l'on recommence à chauffer, on peut ainsi détruire en quelques minutes la totalité de l'acide oxalique, quelle qu'en soit la proportion, sans nouvelle addition de manganèse ; il suffit d'introduire de temps en temps de l'acide azotique, s'il n'y en a pas un excès dès le début, afin de remplacer celui qui a fourni son oxygène dans l'oxydation. Ce procédé de destruction de l'acide oxalique est d'une application très commode dans certains cas d'analyse.

Si l'on fait usage d'acides plus concentrés, l'acide oxalique, dans l'expérience précédente, peut être légèrement attaqué à chaud, en l'absence du manganèse. Mais l'action de ce métal ne s'en manifeste pas moins par la rapidité du dégagement gazeux, après son introduction.

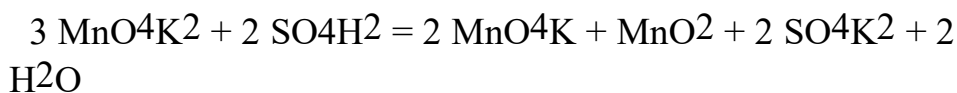
Manganates et permanganates. -- Les manganates et permanganates sont décomposés par les *réducteurs* et par les *composés organiques* ; aussi ne peut-on filtrer leurs solutions sur du papier sans les altérer. Les produits de réduction sont les sels de protoxyde ou l'oxyde salin, suivant que la liqueur est acidulée ou non. Dans la liqueur acide traitée par l'*hydrogène sulfuré* pour la recherche des métaux, ils sont transformés en sels de manganèse avec mise en liberté de soufre. L'*alcool* réduit les solutions neutres ou alcalines de manganates et de permanganates alcalins, contrairement à ce qui a lieu pour les solutions des chromates alcalins.

-- Les *manganates* donnent des solutions vertes qui ne sont stables qu'en présence d'un excès d'alcali caustique. Si on les dilue avec de l'eau, elles rougissent, par suite d'un dédoublement en permanganate et en bioxyde hydraté :



Si la liqueur est très alcaline, cette réaction exige une assez grande quantité d'eau, et, dans ce cas, l'oxygène dissous empêche la précipitation du bioxyde ; le manganate se transforme alors complètement en permanganate.

Les *acides*, même les plus faibles, tels que l'acide carbonique, déterminent la transformation des manganates en permanganates :



L'*acide chlorhydrique* dilué donne d'abord la même réaction puis la liqueur brunit, par suite d'une mise en liberté progressive de chlore qui se fixe sur le chlorure de manganèse. Lorsqu'il est concentré il détruit rapidement l'acide permanganique et l'on obtient finalement du chlorure de manganèse et du chlore.

-- Les *permanganates* donnent des solutions rouges. Les

alcalis caustiques les transforment assez rapidement à chaud en manganates, avec précipitation de bioxyde de manganèse et dégagement d'oxygène.



Ils sont décomposés par l'acide *chlorhydrique*, ainsi qu'il a été dit, même par l'acide dilué.

55. CALCIUM. -- Pas de précipité par l'*hydrogène sulfuré* ni par le *sulphydrate d'ammoniaque*. -- Les alcalis exempts de carbonate précipitent de l'hydrate de chaux, très peu soluble dans l'eau. -- L'*ammoniaque* non carbonatée est sans action sur les sels de chaux. -- Précipité par les *carbonates alcalins* et le *carbonate d'ammoniaque*. -- La liqueur précipitée à chaud par le *sulfate de soude*, filtrée et additionnée d'*acétate de soude*, si elle est acide, précipite en blanc par l'*oxalate d'ammoniaque* ; le précipité est insoluble dans l'*acide acétique*. Il est indispensable, pour caractériser les sels de chaux par l'*oxalate d'ammoniaque*, de chauffer auparavant avec un excès d'un sulfate, afin d'éliminer la baryte et la strontiane, si ces bases existaient simultanément, et de n'essayer la réaction que sur la liqueur filtrée contenant la chaux à l'état de sulfate ; les sels de baryte et surtout de strontiane donnent, en effet, avec l'*oxalate d'ammoniaque*, des précipités très difficilement solubles dans l'*acide acétique*. La précipitation des sels de chaux par l'*oxalate d'ammoniaque* est empêchée ou retardée par les sels d'un grand nombre de métaux précédents (p. 155). -- Le chlorure de calcium n'est pas précipité par le *bichromate de potasse*. Le *chromate neutre* donne avec les solutions concentrées un précipité jaune, soluble dans l'eau, dans l'*acide acétique* et dans le *bichromate de potasse*. -- Le chlorure de calcium est assez soluble dans l'*alcool absolu* ; le *nitrate* y est très soluble. -- Les sels de calcium acidulés par l'*acide chlo-*

rhydrique colorent la flamme en rouge orangé. Le spectre du chlorure de calcium contient une bande orangée et une bande verte brillante. Cette dernière, si la dispersion n'est pas très grande, masque la première raie verte du baryum, mais est très éloignée des deux autres.

56. BARYUM. -- Pas de précipité par l'*hydrogène sulfuré* ni par le *sulfhydrate d'ammoniaque*. -- Les *alcalis* exempts de carbonate précipitent de la baryte hydratée cristallisée dans les solutions concentrées. -- L'*ammoniaque* non carbonatée est sans action sur les sels de baryte. -- Précipité par les *carbonates alcalins*, et le *carbonate d'ammoniaque*, l'*acide sulfurique* les *sulfates alcalins*, et le *sulfate de chaux*. -- Le précipité de *sulfate de baryte* est à peu près insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique dilués. Il est assez soluble dans les solutions concentrées d'azotate et de chlorure de calcium ; une solution suffisamment diluée de chlorure de baryum; additionnée d'une grande quantité de chlorure de calcium n'est plus précipitée par le sulfate de chaux. -- Précipité par l'*acide hydrofluosilicique*. La formation de ce dernier précipité est facilitée par l'addition d'alcool. On obtient une précipitation complète en ajoutant à la liqueur un excès d'acide hydrofluosilicique, puis un volume d'alcool égal à celui du mélange ; on porte à l'ébullition et on laisse la liqueur s'éclaircir par le repos. L'acide hydrofluosilicique doit être employé en solution relativement récente ; une solution ancienne pourrait donner un précipité en l'absence de la baryte et surtout entraîner la strontiane dans le précipité produit en présence de la baryte ; le précipité qu'un réactif ancien donne quelquefois à froid, en l'absence de la baryte, avec les sels de strontiane et de chaux, est gélatineux ; il se redissout généralement à chaud d'une manière complète, et ne se reforme pas par refroidissement. On devra vérifier le réactif à ce point de vue. -- L'*oxalate d'ammoniaque* donne un précipité

blanc qui se dissout difficilement dans l'*acide acétique* lorsqu'il est récent ; cette solution laisse bientôt se déposer du bioxalate. -- Le *chromate neutre de potasse* donne avec le chlorure de baryum un précipité jaune clair de chromate neutre de baryte, insoluble dans un excès de réactif, très insoluble dans l'eau, insoluble dans l'*acide acétique*. Le *bichromate de potasse* donne avec le chlorure de baryum du chromate neutre de baryte, avec mise en liberté de la moitié de l'*acide chromique* :



Cet *acide chromique* dissout une partie du chromate de baryte en formant un bichromate un peu soluble, ce qui rend incomplète la précipitation de la baryte ; l'addition d'un *acétate alcalin* empêche cette mise en liberté d'*acide chromique* et détermine une précipitation complète, même en présence de l'*acide acétique* et la liqueur filtrée après ébullition n'est plus troublée, même à chaud, par addition d'un sulfate. -- Le *chromate de strontiane* donne le même précipité. -- Le *chlorure de baryum* ne se dissout à froid que dans 10.000. p. d'*alcool*. -- Les sels acidulés par l'*acide chlorhydrique* colorent la flamme en vert. Dans le spectre du chlorure de baryum on observe trois bandes vertes : la première, voisine du jaune, est un peu plus pâle, les deux autres, situées près du bleu, sont très brillantes et séparées l'une et l'autre, par un intervalle obscur étroit, très nettement limité. Ces deux dernières sont absolument distinctes de la raie verte brillante, unique, que l'on aperçoit avec le chlorure de calcium.

57. STRONTIUM. -- Pas de précipité par l'*hydrogène sulfuré* ni par le *sulphydrate d'ammoniaque*. -- Les alcalis exempts de carbonate se comportent comme avec les sels de baryte. -- Précipité par les *carbonates alcalins* et le *carbonate d'ammoniaque*, par l'*acide sulfurique*, les *sulfates alcalins* et le *sulfate*

de chaux. Le précipité de *sulfate* se produit toujours lentement, et au bout d'une ou plusieurs heures seulement, si la liqueur est très diluée. La précipitation est beaucoup plus rapide à chaud. Le précipité de sulfate de strontiane est très soluble dans les acides chlorhydrique et azotique, et la présence d'un petit excès de ces acides peut empêcher complètement la précipitation de la strontiane par le sulfate de chaux. Il est soluble dans une grande proportion d'azotate ou de chlorure de calcium qui empêchent également la recherche de la strontiane par le sulfate de chaux. D'autre part, il ne faut pas oublier que la solubilité du sulfate de chaux passe par un maximum vers 40° et qu'elle est un peu moins grande à 100° qu'à la température ordinaire. Une solution saturée de sulfate de chaux peut donner à l'ébullition un léger dépôt, généralement, adhérent aux parois. Cette cause d'erreur n'est pas à craindre si le réactif a été légèrement dilué par l'addition du liquide examiné, d'autant plus que la présence des sels étrangers augmente la solubilité du sulfate de chaux. -- Pas de précipité par l'acide *hydrofluosilicique*. -- L'*oxalate d'ammoniaque* donne un précipité à peine soluble dans l'*acide acétique*. -- Le *chromate neutre de potasse* donne, avec les solutions pas trop diluées de chlorure de strontium, un précipité jaune clair de chromate neutre, soluble dans l'*acide acétique*. Le *bichromate de potasse* ne précipite pas le chlorure de strontium : il dissout même facilement le chromate neutre de strontiane. Après addition d'*acétate alcalin* et d'*acide acétique*, les chromate et bichromate de potasse ne précipitent pas le chlorure de strontium ; mais en présence de la baryte, une grande partie, et même la totalité, de la strontiane peut être entraînée avec le chromate de baryte, dans le précipité obtenu avec le chromate de potasse. -- Le *chlorure de strontium* se dissout notablement dans l'*alcool*. Le *nitrate* y est insoluble. -- Les sels acidulés par l'acide chlorhydrique colorent la flamme en rouge. Dans le spectre du chlorure de stron-

tium, on aperçoit deux bandes rouges, très brillantes, une bande rouge orangée très voisine de la raie du sodium et une bande bleue très brillante, qui le différencie du spectre donné par le chlorure de calcium. La présence du fer n'empêche pas de distinguer les raies des métaux alcalino-terreux. S'il y avait du cuivre en quantité appréciable, il serait bon de l'éliminer, au préalable, par l'hydrogène sulfuré, et de chercher les terres dans la liqueur filtrée et concentrée par évaporation.

58. MAGNESIUM. -- Pas de précipité par l'*hydrogène sulfuré*, ni par le *sulphhydrate d'ammoniaque*. -- Les sels de magnésie donnent, avec les *carbonates alcalins* et le *carbonate d'ammoniaque* (incomplètement avec ce dernier), un précipité qui se dissout, avec formation de sels doubles, dans le chlorhydrate d'ammoniaque et autres sels ammoniacaux ; aussi la présence de ces derniers empêche-t-elle la précipitation. -- La *potasse*, la *baryte* précipitent la magnésie de ses dissolutions, en l'absence des sels ammoniacaux. -- L'*ammoniaque* précipite une partie de la magnésie dans les dissolutions neutres, exemptes l'état de sel double formé par le sel ammoniacal, provenant de sels ammoniacaux ; l'autre partie reste en dissolution à de la précipitation de la première. -- Les solutions des sels de magnésie additionnées de *chlorhydrate d'ammoniaque*, d'*ammoniaque*, et de *phosphate de soude* donnent un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien ($\text{PO}_4 \text{MgAzH}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$), dont on facilite la formation par l'agitation, s'il y a peu de magnésie.

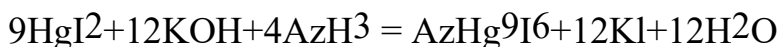
59. AMMONIAQUE. -- Pas de précipité par les réactifs généraux. -- Les sels ammoniacaux sont tous volatilisables ou décomposables par l'action de la chaleur. -- Chauffés dans un tube à essai avec de la potasse, ils laissent dégager de l'ammoniaque, reconnaissable à son odeur et à sa réaction sur un morceau de papier de tournesol imbibé d'eau. -- Le *chlorure*

de platine, l'acide picrique se comportent comme avec les sels de potassium.

Pour reconnaître de petites quantités d'ammoniaque, on emploie le *réactif de Nessler*, que l'on prépare en dissolvant 10 grammes d'iodure de potassium dans 25cc d'eau et ajoutant à chaud de l'iodure rouge de mercure, jusqu'à ce qu'il ne s'en dissolve plus dans l'iodure alcalin. Après le refroidissement, on étend avec 100cc d'eau, on laisse un peu reposer, on filtre et on ajoute 150cc d'une lessive concentrée de potasse. Si cette addition troublait la liqueur, on la filtrerait de nouveau (1).

Si l'on verse ce réactif dans une liqueur contenant de l'ammoniaque libre ou combinée, il se forme un précipité jaune, ou seulement une coloration jaune, si la liqueur ne contient que des traces d'ammoniaque. Nessler avait attribué à ce précipité la formule $AzHg_2I + H_2O$; sa composition correspond en réalité à la formule $Az^4Hg^9I_6 = 4AzHg_2I + HgI_2$ (François).

Il se forme d'après l'équation :



L'iodure de potassium le décompose suivant l'équation inverse. La réaction est donc réversible et limitée. Pour la même raison, on doit éviter un excès d'iodure de potassium dans la préparation du réactif.

La chaleur favorise la précipitation ; les chlorures alcalins ne la gênent pas ; mais elle est empêchée par le cyanure et le sulfure de potassium. Il ne faut pas oublier que le précipité se dissout facilement dans les sels ammoniacaux. Quelques gouttes de réactif versées dans un excès de chlorhydrate d'ammoniaque donnent un précipité qui disparaît par l'agitation. Mais cette

1 Comme ce réactif s'altère au bout d'un temps plus ou moins long, il est préférable de n'en préparer qu'un petit volume, en mélangeant les deux solutions suivantes que l'on conserve séparément :

liq. A

HgCl² 13 gr. 55

KI 36

eau q. s. pour 1000 cc.

liq. B

lessive de soude pure à 33° B

Mélanger 10cc de liq. A et 3 cc. de liq. B (Denigès).

cause d'erreur n'est pas à craindre, quand on ne s'en sert ainsi qu'on le fait généralement, que pour la recherche des traces d'ammoniaque. La présence du carbonate de chaux dans les eaux carbonatées ou de certaines substances albuminoïdes qui masquent la réaction peuvent être une cause d'erreur. On l'évitera en essayant la réaction sur les premières portions distillées, après addition de potasse.

60. POTASSIUM. -- Pas de précipité par les réactifs généraux. -- Le *bichlorure de platine* donne, dans les liqueurs neutres ou acidulées par l'acide chlorhydrique, un précipité jaune grenu de chlorure double, précipité dont on facilite la formation par l'agitation, et qui, si les liqueurs sont très étendues, ne se produit qu'après concentration suffisante. Ce chlorure double est surtout insoluble dans l'eau alcoolisée. Mais l'addition d'alcool peut donner lieu à des erreurs et déterminer la cristallisation de sels tels que du sulfate, du phosphate de soude, ou encore du chlorure de sodium ; nous verrons, du reste (p. 133), comment on peut transformer les premiers sels ; quant au chlorure de sodium, il ne sera jamais précipité par l'alcool, si l'on a soin d'ajouter un excès de chlorure de platine, qui transformera le chlorure de sodium en chlorure double de platine et de sodium, très soluble dans l'alcool. On ne devra pas oublier que le chlorure de platine donne, avec les sels ammoniacaux, un précipité analogue ; on devra donc, si l'on est en présence de ces derniers, les éliminer complètement par une calcination préalable, ou par l'action de l'eau régale. -- Les solutions de potasse qui ne sont pas trop diluées précipitent par l'addition d'une solution d'*acide perchlorique* ou de *perchlorate de soude*. d'*acide tartrique* ou d'*acide picrique*, avec production de perchlorate, de bitartrate ou de picrate. -- Les sels acidifiés par l'acide chlorhydrique colorent la flamme en violet, mais la coloration est facilement masquée par suite de la présence d'autres métaux.

61. SODIUM. -- Pas de précipité par les réactifs généraux, ni par le *bichlorure de platine*. -- Les sels colorent la flamme en jaune ; mais des traces impondérables de sels de soude suffisent pour produire cette coloration. -- En l'absence de la lithine, ce qui est le cas général, nous caractériserons surtout la soude par l'existence d'un résidu fixe, après évaporation de la liqueur débarrassée des métaux précédents et des acides fixes, par les méthodes de séparation que nous étudierons plus loin. Si l'on est en présence de la lithine, et que la coloration rouge de la flamme soit masquée par la coloration jaune de la soude, on pourra conclure à la présence simultanée de la soude, mais la proportion peut en être excessivement faible.

Recherche de la soude par précipitation à l'état de pyroantimoniale. -- Cette recherche doit être effectuée sur la liqueur séparée des métaux autres que les métaux alcalins. Une solution récente (voir, p. 10) de *pyroantimoniate acide de potasse* donne un précipité blanc par l'agitation ; mais nous avons vu qu'on ne peut guère compter sur ce réactif, lorsqu'il à été préparé depuis quelque temps. On ne devra, dans tous les cas, le verser que dans une liqueur neutre ou légèrement alcaline, les acides libres pouvant précipiter de l'acide antimonique. Une grande quantité de sels de potasse peut empêcher la réaction ; on devra donc de préférence, si l'on doit rechercher la soude dans une liqueur contenant des acides volatils, éliminer ces derniers par volatilisation, plutôt que de les saturer par la potasse. Le pyroantimoniate de soude étant insoluble dans un excès de sel de soude, mais pouvant se dissoudre dans un excès de réactif, il est bon de n'employer pour chaque essai qu'un petit volume de ce dernier (un demi-centimètre cube). La liqueur à essayer doit être ramenée à un volume aussi petit que possible ; il est bon de porter un instant à l'ébullition le mélange du réactif et de la liqueur à essayer ; après refroidissement, s'il ne se forme pas de précipité, il est utile d'a-

morcer en traçant un ou deux traits sur les parois du tube à essais baignés par le liquide, avec un agitateur portant une trace de pyroantimoniate de soude.

La sensibilité de ce réactif, qui donne un précipité nettement visible et immédiat avec 4/10 de milligramme de chlorure de sodium, est beaucoup diminuée par la présence de sels de potassium et il peut être nécessaire d'éliminer la plus grande partie de ces derniers. On peut effectuer cette élimination, d'une manière complète, ainsi qu'il est dit plus loin pour la recherche des métaux dans un mélange de sels dissous (tableau n° 7, p. 133).

On pourra aussi, après avoir séparé les métaux autres que les métaux alcalins, avoir recours à l'acide tartrique employé en quantité suffisante pour convertir les sels de potasse en bitartrate; mais il faut, s'il y a lieu, éliminer, au préalable, les acides sulfurique et phosphorique par l'acétate de baryte ; après filtration, on calcine et le résidu repris par l'eau, filtré à nouveau et concentré, est traité par l'acide tartrique ; après séparation de la crème de tartre, les eaux-mères sont évaporées, calcinées, et le résidu est repris par un centimètre cube d'eau et additionné du réactif.

Avec les chlorures, bromures, iodures, on élimine les halogènes par l'acétate d'argent ; avec les azotates, une simple calcination suffit pour les transformer en azotites ou alcalis. que l'on traite par l'acide tartrique.

En opérant ainsi, on peut caractériser des traces de soude dans les sels de potasse.

Enfin, il ne faut pas oublier que les sels de lithine donnent eux-mêmes un précipité de pyroantimoniate de lithine ; mais ce dernier est plus soluble que celui de la soude, et il n'apparaît de suite qu'avec 0 gr. 05 d'azotate de lithine dans 1 centimètre cube de liqueur et un demi-centimètre cube de réactif. Il suffit, du reste, pour le distinguer d'un examen au microscope ; le sel de lithine est cristallisé en lamelles hexagonales ;

celui de soude en prismes voisins du cube ou en octaèdres ; ou, s'il s'est déposé rapidement, en fines aiguilles réunies deux par deux par le sommet, ou en petits prismes allongés (Bougault, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXI, 1905).

62. LITHIUM. -- Pas de précipité par les réactifs généraux, ni par le *bichlorure de platine*. -- Les *carbonates alcalins* et *d'ammoniaque* précipitent les solutions peu diluées : le carbonate de lithine ne se dissout que dans environ 130 parties d'eau, mais il est assez soluble dans les solutions des sels ammoniacaux pour que le carbonate d'ammoniaque ne précipite pas, en présence de ces sels, des solutions de lithine de concentration moyenne. -- Le *phosphate de soude* donne lentement à froid, rapidement à chaud, un précipité blanc de phosphate trilitinique, surtout après addition d'un alcali. A froid, le phosphate de soude ne précipite pas les sels de lithine en présence d'une grande quantité de sels ammoniacaux. Dans une telle liqueur, l'addition d'une quantité d'alcali suffisante pour déplacer l'ammoniaque détermine la précipitation. -- Les sels colorent la flamme en rouge, mais cette coloration peut être masquée par une faible proportion de sels de soude. Il faut avoir recours au spectroscope pour déceler la présence de petites quantités de lithine (p. 32).

CHAPITRE IX

**DETERMINATION DU METAL D'UN SEL SIMPLE
INSOLUBLE DANS L'EAU
ET SOLUBLE DANS LES ACIDES**

63. DISSOLUTION. -- On dissoudra le sel, soit à froid, soit à chaud, après destruction, s'il y a lieu, des matières organiques carbonisables, dans l'acide chlorhydrique étendu, ou concentré, ou dans l'acide azotique, ou enfin dans l'eau régale, en suivant les recommandations faites plus haut, c'est-à-dire en observant soigneusement les produits qui pourront être dégagés pendant la dissolution, et qui donneront des indications utiles sur la nature de l'acide, comme nous le verrons plus loin (production d'acides carbonique, sulfureux, cyanhydrique, de soufre), ou sur le degré d'oxydation de l'oxyde (dégagement de chlore).

64. La marche à suivre sera la même que dans le cas d'un sel dissous dans l'eau. On essayera d'abord l'action de l'*acide chlorhydrique*, si l'on ne s'est pas servi de cet acide lui-même pour effectuer la dissolution. Si l'on n'a pas de précipité par l'acide chlorhydrique, on fera passer dans la liqueur de l'*acide sulhydrique*. Enfin, on essayera l'action de l'*ammoniaque* qui se trouvera en présence du *chlorhydrate d'ammoniaque*, les premières portions du réactif servant à neutraliser l'acide libre. Ici, un plus grand nombre de corps pourront être précipités, ainsi qu'il a été expliqué page 46 et la marche à suivre devra être modifiée, ainsi qu'il est dit dans le tableau suivant :

65. Détermination du métal d'un sel simple insoluble dans l'eau et soluble dans les acides.

(La recherche du métal se fera exactement comme pour les sels dissous dans l'eau, sauf dans l'étude du précipité qui peut être produit par l'ammoniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, dans le cas où le sel n'est ni un carbonate, ni un sulfure, ni un sulfite, ni un hyposulfite, ni un cyanure, ce qu'on aurait reconnu dans la dissolution, et où l'on peut être en présence des acides phosphorique, borique, oxalique, etc.).

	Ocreux	Fe ⁽¹⁾	
	Vert	Cr	
Liqueur non précipitable par H ² S.	Chauder une partie de la liq. avec du sulfate de chaux. Il se forme un pr. immédiat ou lent.	La solution primitive colore la flamme en vert	Ba
		La solution primitive colore la flamme en rouge	St
Chasser H ² S à l'ébullition et ajouter un peu d'ac. azotique pour peroxyder le fer ; puis, dans une partie de la liq. chaude, ajouter AzH ³ en excès. Il se forme un pr. permanent.	Blanc.	S'il ne se forme pas de précipité par le sulfate de chaux, même après un certain temps, et sur la liqueur débarrassée par évaporation de l'excès de HCl ou d'AzO ³ H, ajouter à une autre partie de la liqueur un peu d'acide sulfurique. Il se forme un précipité surtout après addition d'alcool	Ca
		Calciner une petite portion du sel primitif avec du chlorate de K et de la potasse caustique dans une petite capsule. Il se forme du manganate vert.	Mn
	A une partie de la solution primitive qui a donné des résultats négatifs dans les essais précédents, ajouter de l'ac. tartrique, puis de l'ammoniaque en excès.	Pas de précipité permanent	Al
		Précipité permanent	Mg

(1) On distinguera le degré d'oxydation comme précédemment, si la solution n'a pas été faite avec l'acide azotique.

Remarque. -- Bien qu'il s'agisse d'un sel isolé, on doit, comme dans le cas d'un sel soluble, continuer la recherche des métaux, lorsqu'on a caractérisé un métal pouvant exister à l'état d'oxyde acide dans le sel analysé (Voir p. 51).

CHAPITRE X

**DETERMINATION DU METAL D'UN SEL SIMPLE
INSOLUBLE DANS L'EAU ET
DANS LES ACIDES**

66. DISSOLUTION. -- Ces sels sont en petit nombre, et la détermination en sera facile à la suite d'une désagrégation préalable, permettant de les amener à l'état de dissolution. On les calcinera au rouge dans un creuset de platine ou de porcelaine, suivant les cas (67), avec du carbonate de potasse ou de soude, ou mieux avec un mélange à équivalents égaux de ces deux carbonates alcalins, mélange plus fusible que chacun des deux pris isolément ; on emploiera un excès de carbonates alcalins, 4 ou 5 parties. Par cette opération, les sulfates terreux et le sulfate de plomb seront transformés en carbonates avec production de sulfates alcalins, de sorte que le résidu laissé par l'eau sera soluble dans les acides. On conçoit, du reste que ce résidu devra être lavé d'une manière complète, car s'il restait du sulfate alcalin, les sulfates insolubles se reformeraient après l'action de l'acide chlorhydrique. De même, dans ce traitement, la silice et les silicates seront transformés en silicates alcalins solubles dans l'eau, l'oxyde étant soluble dans l'eau ou dans les acides. Les chlorure, bromure et iodure d'argent donneront de l'argent métallique et des chlorures, bromures et iodures alcalins. Enfin, les oxydes naturels insolubles dans les acides, ou les oxydes artificiels rendus insolubles par

calcination (oxyde d'aluminium, d'étain, (l'antimoine), et les composés naturels dans lesquels ces oxydes jouent le rôle d'acides combinés avec un oxyde basique donneront des produits solubles dans les acides, et des combinaisons avec les alcalis solubles dans l'eau ; dans les solutions acides ou aqueuses, on pourra ensuite séparer l'oxyde basique et l'oxyde acide ou indifférent (p. 22). On voit que cette méthode est d'une application à peu près générale. -- Dans certains cas (sesquioxyde de chrome, de fer, devenus insolubles après calcination), on appliquera les procédés de désagrégation indiqués précédemment (p. 22).

Si le corps insoluble dans l'eau et les acides était du charbon ou du soufre, la nature de ces corps serait facile à reconnaître par combustion sur une lame de platine.

67. Nous allons passer en revue les principaux sels insolubles dans l'eau et dans les acides formés par les acides proprement dits. Le nombre de ces sels est peu considérable, et la détermination en sera par suite des plus faciles.

Nous écarterons d'abord le *sulfate de chaux* et le *chlorure de plomb* qui sont, le second surtout, assez solubles pour qu'on en puisse déterminer le métal par les méthodes relatives aux sels solubles.

Ces sels sont les suivants : *chlorure, bromure, iodure d'argent, sulfate de plomb; sulfate de baryte et de strontiane, silicates, fluorure de calcium.*

On fera un premier essai consistant à humecter le sel insoluble avec du *sulphydrate d'ammoniaque*. Si le sel noircit, on conclura à la présence du plomb ou de l'argent, et on opérera le traitement par les carbonates alcalins. dans un creuset de porcelaine. Dans le cas contraire, on se servira d'un creuset de platine.

68. Les *chlorure, bromure et iodure d'argent* fondent quand

on les chauffe dans un tube à essai. -- Ils noircissent quand on les mouille avec du *sulphhydrate d'ammoniaque*. -- Si on les calcine dans un creuset de porcelaine avec un *carbonate alcalin*. et qu'on reprenne la masse fondue par l'eau, de l'argent, soluble dans l'acide azotique, restera comme résidu, et le chlore; le brome, l'iode passeront à l'état de chlorure, bromure, iodure alcalin.

On pourrait aussi, et même plus commodément lorsque les deux premiers essais indiquent la présence de l'argent, amener les sels à l'état de solution en les abandonnant pendant quelque temps avec du *zinc* et de l'*acide sulfurique* étendu d'eau, qui les décomposeront en acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique et en argent métallique.

69. Le *sulfate de plomb* est infusible. -- Il noircit par le *sulphhydrate d'ammoniaque*. -- Pulvérisé et bouilli avec une solution de *carbonate de soude*, il est transformé en carbonate de plomb, qui sera séparé par l'eau et dissous, après lavage complet, dans l'acide azotique, l'acide sulfurique ayant passé à l'état de sulfate alcalin soluble.

70. Les *sulfates de baryte* et de *strontiane* seront chauffés avec les *carbonates alcalins* dans un creuset de platine, ou même, si l'on, a affaire à des sulfates artificiels obtenus par précipitation, seront bouillis avec une solution de *carbonate de soude*, comme dans le cas précédent. Ils seront ainsi transformés en carbonates terreux que l'on séparera en reprenant la masse par de l'eau ; l'acide sulfurique passera, de même que précédemment, dans la liqueur, combiné aux alcalis ; les carbonates insolubles seront encore dissous dans l'acide azotique après filtration et lavage complet, et les terres caractérisées dans la solution.

71. Les *silicates* seront de même traités par les *carbonates*

alcalins dans un creuset de platine. La base sera mise en liberté, et suivant sa nature, restera en solution dans le produit repris par l'eau (silicate alcalin) ou comme résidu qu'on pourra dissoudre dans les acides, après lavage et filtration. On la caractérisera ensuite. La silice passera à l'état de silicate alcalin soluble. Si la base reste en dissolution, il faudra, pour distinguer la potasse et la soude, opérer la fusion avec du carbonate de soude seul dans le premier cas, avec du carbonate de potasse seul dans le second ; on ajoutera un excès d'acide chlorhydrique et l'on évaporera à sec, de manière à précipiter la silice et à la rendre insoluble. On recherchera la potasse ou la soude dans la liqueur.

72. Enfin le *fluorure de calcium* donnera dans le même traitement un fluorure alcalin soluble et du carbonate de chaux. On reconnaîtra, du reste, immédiatement ce corps par l'action corrosive qu'exercent sur le verre les vapeurs résultant de son attaque par l'acide sulfurique dans un creuset de platine.

CHAPITRE XI

RECHERCHE DES METAUX DANS UN MELANGE DE SELS DISSOUS

73. Nous supposons ici un mélange de sels dissous, sans distinguer si le mélange primitif était soluble dans l'eau, ou insoluble et ramené à l'état de solution par l'action des acides. Lorsque l'on est en présence de plusieurs sels mélangés, les métaux qu'ils peuvent contenir seront séparés en plusieurs groupes, ainsi qu'il a été dit au chapitre V, au moyen des réactifs généraux. Cette séparation doit être complète ; aussi doit-on employer un excès de réactif, en s'assurant qu'une nouvelle quantité n'a plus d'action sur la liqueur. On doit cependant éviter d'en employer trop, car les solubilités des corps pourraient être changées en présence d'excès trop considérables.

Lorsque l'on a séparé par précipitation un groupe de métaux, on doit achever la séparation d'avec les métaux des autres groupes par un lavage suffisant. Ce lavage sera opéré ainsi qu'il a été dit page 24. Afin d'éviter une trop grande dilution, on ne réunira pas les eaux de lavage aux liqueurs filtrées destinées aux essais ultérieurs.

On n'oubliera pas de procéder au début aux essais préliminaires dont il a été parlé, p. 38 (23). -- On verra quelle est la réaction de la liqueur sur le tournesol, la neutralité de la liqueur pouvant exclure plusieurs métaux (28, p. 48) dans le précipité produit par l'*ammoniaque* en présence du *chlorhydrate d'ammoniaque* ; cet essai pourra aussi indiquer quel rôle jouent

dans le mélange les métaux formant des oxydes indifférents. -- On regardera si l'addition de l'eau dans la liqueur donne lieu à un précipité. -- On cherchera enfin s'il y a des matières organiques carbonisables par l'action de la chaleur. Mais il sera bon, de ne faire cet essai qu'après la précipitation par l'hydrogène sulfuré (Voir p. 38) ; la calcination, s'il y a lieu, sera effectuée sur le liqueur séparée des métaux précipitables par l'acide sulfhydrique.

On emploiera successivement les réactifs généraux, en se conformant aux prescriptions indiquées plus haut et sur lesquelles nous reviendrons du reste à propos de chaque réactif. Les tableaux suivants se rapportent respectivement aux divers groupes que l'on peut ainsi séparer.

74. Le tableau n° 1 est relatif au groupe des métaux précipitables par l'acide chlorhydrique, et ne donne lieu à aucune difficulté. On devra cependant tenir compte des observations faites plus haut (26, p. 41), sur la solubilité du chlorure d'argent dans l'acide chlorhydrique, sur la solubilité du chlorure de plomb dans l'eau et sur la précipitation possible de certains sels peu solubles dans l'acide chlorhydrique, mais qui se dissolvent après addition d'eau, tels que le chlorure de baryum et le bichlorure de mercure.

Mélanges de sels dissous. — Recherche des métaux.

TABLEAU N° 1 (Pb, Hg au min., Ag).

Regarder la réaction de la liq. prim. sur le tournesol : si elle est neutre ou alcaline. l'aciduler <i>légèrement</i> avec de l'ac. azotique, en mettant à part le précipité qui sera analysé séparément. Ajouter une petite quantité de <i>HCl</i> et s'il se produit un pr. continuer à en verser goutte à goutte ⁽¹⁾ , jusqu'à plus de précipité.	<i>Précipité.</i> — Le laver à l'eau froide, puis le traiter sur le filtre par l'eau bouillante.	<i>Solution.</i> On acidule par <i>SO⁴H²</i> : précipité blanc. Pb <i>Résidu.</i> Le laver plusieurs fois à l'eau bouillante, et ajouter sur le filtre de l'ammoniaque faible.	Le précipité noircit. Hg au min Le liqueur filtrée précipité par l'ac. azotique ... Ag
	<i>Solution.</i> (Voir le tableau n° 2.)		

(1) Le chlorure d'argent est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

REMARQUE. -- Si la liqueur est alcaline ou même neutre, on commence, avant d'ajouter de l'acide chlorhydrique, par l'aciduler légèrement avec l'acide azotique, en évitant un excès qui serait gênant, par la suite, pendant le traitement par l'hydrogène sulfuré. La neutralisation de la liqueur peut en effet donner naissance à des précipités qu'il faut bien se garder de confondre avec ceux qui peuvent être produits ultérieurement, en liqueur acide, par l'acide chlorhydrique.

Ces précipités peuvent être constitués par des acides insolubles ou peu solubles, par des oxydes ou des sulfures dissous dans les alcalis ou dans les sulfures alcalins, des sels métalliques dissous dans l'aminoniaque, les cyanures, les hyposulfites, etc. On les analysera séparément par les méthodes qui seront données plus loin pour les sels insolubles dans l'eau. Il peuvent aussi être constitués, en partie ou en totalité, par du soufre, qui sera facilement caractérisé.

L'addition des premières gouttes d'acide azotique dans la liqueur neutre ou alcaline peut quelquefois produire un précipité qui se redissout ensuite facilement dans un excès. Tel est le cas des combinaisons formées avec les alcalis par les oxydes indifférents (antimoniates, antimonites, stannates, aluminates, zincates, etc.). On se contentera de noter cette indication et sans séparer le précipité, on ajoutera l'acide jusqu'à redissolution totale, mais en évitant un trop grand excès.

On peut remplacer avec avantage l'acide azotique par l'acide acétique, afin d'éviter l'introduction d'un excès du premier et l'oxydation ultérieure de l'hydrogène sulfuré, avec mise en liberté de soufre qui pourrait en résulter.

75. Le tableau n° 2 comprend les métaux précipitables par l'*hydrogène sulfuré* en liqueur acide et dont, les sulfures sont solubles dans le *sulfhydrate d'ammoniaque*.

Nous recommandons instamment aux commençants de se re-

porter aux observations faites précédemment (27, p. 41), sur l'emploi de l'acide sulfhydrique, et que nous rappelons ici :

1° La liqueur dans laquelle on fera passer le gaz devra contenir un excès d'acide minéral, et il ne suffira pas qu'elle soit acide par rapport au tournesol, si l'acidité n'est due qu'à la présence d'un acide organique. Nous avons vu comment on peut, au moyen du violet d'aniline, vérifier qu'elle satisfait à cette condition.

2° Cette dernière ne doit pas être précipitée non plus par l'hydrogène sulfuré, après avoir été additionnée d'une certaine quantité d'eau, ce qu'on vérifiera sur une petite portion.

3° On doit vérifier que l'hydrogène sulfuré ne donne plus de précipité, même à chaud, dans la liqueur filtrée (acide arsénique).

4° La coloration des précipités qui peuvent se produire est souvent différente au début de celle des sulfures définitifs résultant de l'action d'un excès d'hydrogène sulfuré.

5° Lorsque l'hydrogène sulfuré ne forme pas de sulfure métallique et qu'il ne se précipite que du soufre, on n'en devra pas moins continuer à le faire agir, jusqu'à ce qu'il ne trouble plus la liqueur filtrée. La réduction des corps tels que l'acide chromique, l'acide sulfureux, etc., doit être complètement terminée, pour que l'on puisse passer au tableau relatif à la recherche des métaux précipitables par l'ammoniaque.

Mélanges de sels dissous. — Recherche des métaux.

TABLEAU N° 2 (Au, As, Sb, Sn).

<p><i>Solution</i> contenant un excès d'acides minéraux et séparée de Pb, Ag, Hg au minimum. Le traiter par H^2S gazeux (voir p. 41 à 44).</p>	<p><i>Précipité.</i> (S'il est blanc, voir s'il n'est pas formé que de soufre. — Le laver avec soin (avec de l'eau chargée de H^2S, s'il peut y avoir du Cu). — Recueillir le pr. dans une petite capsule et le traiter par un léger excès de <i>sulfh. d'amm.</i> Chauffer légèrement quelques minutes en agitant.</p>	<p><i>Solution.</i> — Ajouter un petit excès d'HCl, et s'il s'est formé un pr. contenant autre chose que du soufre, le laver et ajouter un vol. de HCl égal au vol. occupé par le pr. et par le liquide qui le baigne. Chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ac. sulfhydrique.</p>	<p><i>Résidu</i> (2) Le laver et le traiter par AzH^3 en excès.</p>	<p>Il peut y avoir un peu de sulfure de cuivre, provenant de sa solubilité dans le <i>sulfh. d'am.</i> (2).</p>	<p><i>Résidu.</i> Laver et traiter par une goutte d'eau régale ; évaporer à sec au bain-marie ; redissoudre dans l'eau et chauffer quelques minutes avec un excès d'ac. <i>oxalique</i>; pr. d'or réduit Au (3).</p>
					<p><i>Solution.</i> Une p. saturée par HCl, donne un pr. jaune. Le reste de la liq. ammoniacale évaporée au B. M. laisse un résidu jaune, qui, dissous dans l'acide azotique, donne, après évaporation de l'excès de AzH^3 et addition d'<i>azotate d'argent</i>, de l'arséniate d'argent, rouge brique As</p>
					<p>Traiter une p. par une lame d'étain. Sb se précipite sous la forme d'une poudre noire, qu'on sépare de l'étain non attaqué, qu'on leve avec HCl dilué et qu'on dissout à chaud en ajoutant une très petite q. de <i>chlorate de K.</i> <i>Précipité orangé</i> par H^2S Sb</p>
				<p><i>Solution</i> (4).</p>	<p>Traiter l'autre p. par Zn. Après dissolution de Zn, Sn est mis en liberté sous la forme de cristaux d'aspect métallique, en l'absence de Sb, où mélangés de poudre noire de Sb. Chauffer le métal précipité avec HCl concentré: la sol. diluée précipite en brun par H^2S et donne avec $HgCl^2$ un pr. blanc, puis gris, si Sn est en excès Sn</p>
					<p><i>Résidu.</i> (Voir le tableau n° 3).</p>
					<p><i>Liqueur</i> (Voir le tableau n° 4). — En conserver une partie pour la recherche des acides <i>phosphorique</i> (s'il y a de l'arsenic), <i>borique</i> (s'il y a du cuivre), <i>cyanhydrique</i> (s'il y a du mercure), de l'acide <i>oxalique</i>, des acides <i>tartrique</i> et <i>citrique</i> (s'il y a des substances carbonisables).</p>

(1) Voir la 3^e remarque.

(2) Voir la note de la page 12.

(3) En présence de l'As, le sulfure d'or, s'il est en petite proportion, est engagé tout entier avec le sulfure d'arsenic, lorsque ces deux sulfures sont dissous simultanément dans le *sulfh. d'amm.*, dans une combinaison qui, après avoir été reprécipitée par HCl , se dissout dans l'*ammoniaque*, sans laisser de résidu. — On pourra rechercher l'or en dissolvant les deux sulfures dans $HCl + KClO^3$ et précipitant l'or par Mg dans la liqueur débarrassée de la plus grande partie de l'excès d'acide par évaporation.

(4) Voir la 4^e remarque.

REMARQUES. -- Il sera bon, avant de traiter par le sulfhydrate d'ammoniaque la totalité du précipité produit par l'hydrogène sulfuré, d'essayer, sur une portion, s'il n'est pas complètement soluble dans ce réactif. Dans ce cas, on s'abstiendrait de traiter par le sulfhydrate ce précipité qui ne pourrait contenir les métaux du troisième tableau.

2° Après l'addition d'acide chlorhydrique dilué au précipité régénéré de sa dissolution dans le sulfhydrate, il importe de faire bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfhydrique, pour éviter qu'il ne se reforme des sulfures, soit en traitant le résidu par l'ammoniaque, soit en diluant la liqueur acide filtrée.

3° Si l'on constate sur une portion du résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu qu'il se dissout complètement dans l'ammoniaque, ce qui aura lieu en l'absence de l'or, il sera inutile de traiter par ce réactif la totalité du sulfure d'arsenic, et on en vérifiera la nature en le transformant directement par l'acide azotique en acide arsénique, puis en arséniate d'argent, ainsi qu'il est dit dans le tableau.

4° Dans la dissolution chlorhydrique qui peut contenir l'étain et l'antimoine, on peut, sur la totalité de la liqueur, précipiter l'antimoine, en la chauffant avec des pointes de fer qui ne déplacent pas l'étain. On sépare le fer restant. On recueille le liquide par filtration pour la recherche de l'étain, on lave la poudre noire d'antimoine avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et l'on termine la recherche de l'antimoine comme il est dit dans le tableau précédent. La liqueur séparée est ensuite traitée par le zinc pour précipiter l'étain.

Cette manière de procéder présente l'avantage de mettre en liberté l'antimoine et l'étain dans un même essai. Mais nous avons vu (p. 61) que dans certains cas, le déplacement de l'antimoine par le fer ne se fait pas nettement. Cependant, on obtiendra généralement de très bons résultats avec les dilutions indiquées dans le tableau.

5° Dans la recherche de l'étain, après avoir précipité ce métal pour le zinc et l'avoir redissous dans l'acide chlorhydrique concentré, on devra diluer avec de l'eau cette solution : le protosulfure d'étain ne pourrait pas être obtenu, en effet, dans une solution trop acide. De même l'antimoine mis en liberté par le fer ou par l'étain pourrait ne pas être précipité par l'hydrogène sulfuré, si on avait employé trop d'acide pour le dissoudre ; il suffira encore, dans ce cas, de diluer la liqueur.

6° Si l'on a trouvé de l'*arsenic*, on recherchera les caractères de l'*acide arsénieux* et de l'*acide arsénique* (42, p. 57) ; la lenteur de la précipitation du sulfure d'arsenic aura déjà, du reste, donné une indication sur l'existence de ce dernier dans le mélange. -- Dans une liqueur alcaline ou même neutre, l'*étain au maximum* et l'*antimoine* existent à l'état de *stannates* et d'*antimoniates* ou d'*antimonites*. -- On pourra distinguer l'état d'oxydation de l'antimoine d'après 43, p. 62.

76. Le tableau n° 3 comprend les métaux précipitables par l'*hydrogène sulfuré* en liqueur acide, et dont les sulfures ne sont pas solubles dans le *sulphydrate d'ammoniaque*.

Mélanges de sels dissous. — Recherches des métaux.

TABLEAU n° 3 (Hg au max., Pt, Bi, Pb, Cu, Cd)

<p><i>Précipité produit par H²S traité par le sulfh. d'amm. (résidu).</i></p> <p>—</p> <p>Le laver avec de l'eau (contenant H²S, s'il peut y avoir du Cu). — L'eau de lavage ne doit plus contenir trace d'HCl (important). — Essorer le filtre, recueillir le pr. et le traiter par de l'ac. azotique étendu de deux volumes d'eau et bouillant.</p>	<p><i>Résidu noir.</i> Le dissoudre dans quelques gouttes d'eau régale, chasser l'ac. azotique par évaporation, en ajoutant deux fois quelques gouttes d'HCl, et dans une partie de la liq. contenant encore de l'ac. chlorhydrique, verser du <i>protochlorure d'étain</i>.</p> <p><i>Précipité.</i> Le liq. précipite par l'eau sur-</p> <p>Le dissoudre, tout après addition de NaCl ou dans la plus petite quantité possible d'ac. azotique</p> <p><i>Solu-tion.</i> petite quan-tité possible</p> <p><i>Ver-ser</i> d'ac. azotique</p> <p><i>AzH³</i> en excès.</p> <p><i>Liqueur.</i></p>	<p>Il se forme un précipité blanc, puis gris Hg au max.</p> <p>Indépendamment du précipité qui a pu se former, il se produit une coloration rouge brun foncé Pt ⁽¹⁾</p> <p>La liq. précipite par SO⁴H². (Pb contenu à cause de la solubilité de son chlorure) ... Pb</p> <p>Elle est bleue : ajouter à une portion un excès d'ac. acétique et du ferrocyanure de K, pr. rouge Cu</p> <p>A une autre portion ajouter du cyanure de K en excès (s'il y a du Cu), puis du sulfh. d'amm. Pr. jaune.. Cd</p>
---	--	--

(1) Vérifier la présence du platine, en évaporant à sec au bain-marie une portion de la solution chlorhydrique qu'on aura réservée, reprenant ensuite le résidu par le moins d'eau possible, et ajoutant une goutte d'une solution concentrée de AzH³ Cl. Il se forme un précipité par l'agitation.

REMARQUE. -- Il importe de laver le précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de traces sensibles d'acide chlorhydrique, ce qu'on vérifiera par le nitrate d'argent : s'il restait de l'acide chlorhydrique, il formerait, en effet, de l'eau régale avec l'acide azotique par lequel on traite le précipité ; les sulfures de mercure et de platine pourraient donc être dissous, et ces métaux passer inaperçus. D'autre part, le mercure dissous serait ensuite précipité par l'ammoniaque, ce qui pourrait causer des erreurs.

Nous avons vu (p. 55) que le sulfure de mercure formé par les sels mercurieux donne par l'action de l'acide azotique bouillant un précipité. blanc insoluble ; mais le mercure au minimum a été éliminé précédemment par l'acide chlorhydrique. Le sulfure HgS, au contraire, n'est pas attaqué par l'acide azotique ; cependant, il pourrait devenir gris ou blanc, une partie dissoute se combinant avec le sulfure inattaqué, par suite d'un lavage incomplet, ayant laissé une quantité d'acide chlorhydrique insuffisante pour dissoudre la totalité.

77. La majeure partie de la liqueur filtrée séparée du précipité qui a pu être produit par l'hydrogène sulfuré, nous servira à continuer la recherche des bases suivantes ; mais il ne faudra pas oublier d'en réserver une partie pour la recherche de certains acides (*acide phosphorique* ou *borique*), pour lesquels on doit opérer en l'absence de certains métaux (arsenic, cuivre). Cette recherche devra, du reste, comme nous le verrons plus loin, être faite, le plus souvent, immédiatement après la détermination des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré. Il en est de même pour l'*acide oxalique*.

Une autre portion sera mise également en réserve pour la recherche de l'*acide cyanhydrique* (tableau p. 190-191) si on a trouvé du mercure, des acides *tartrique* et *citrique* (p. 200) s'il y a des composés organiques carbonisables.

Nous avons vu (28, p. 40) que le groupe des métaux précipitables par l'*ammoniaque* en présence du *chlorhydrate d'ammoniaque* pouvait, dans un certain nombre de cas très limités, être réduit au fer, au chrome et à l'aluminium, mais qu'il était en général beaucoup plus complexe et pouvait contenir un certain nombre de métaux des groupes suivants. Nous nous placerons d'abord dans la première hypothèse.

Si les essais préliminaires ont montré la présence de substances organiques carbonisables, qui pourraient empêcher la précipitation des sesquioxydes par l'*ammoniaque*, on commencera par les détruire par évaporation et calcination (p. 38). Ainsi que nous l'avons dit plus haut, nous ne précipiterons le zinc, le manganèse, le nickel et le cobalt par le sulfhydrate d'*ammoniaque* qu'après avoir séparé le précipité produit par l'*ammoniaque* en présence du *chlorhydrate d'ammoniaque*. Ces métaux ne seront pas précipités dans ces conditions, ou du moins, s'il se forme un précipité, ce dernier se redissoudra facilement dans un excès d'*ammoniaque* en donnant une liqueur qui restera limpide en l'absence du manganèse, qui se troublera et brunira

au contraire lentement au contact de l'air, en présence de ce métal, par suite de la formation d'hydrate d'oxyde salin ; cette réaction qu'il sera même utile d'observer comme étant un indice caractéristique de la présence du manganèse, ne gêne pas la recherche des métaux précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque, qu'on ajoutera dans la liqueur filtrée, restée limpide ou troublée, par suite de l'oxydation du manganèse.

Nous avons expliqué plus haut (28, p. 47) pourquoi l'on devait verser une quantité notable de chlorhydrate d'ammoniaque et pourquoi il était indispensable de peroxyder le fer avant d'ajouter l'ammoniaque (p. 46).

Si la liqueur contenait de l'acide sulfureux et des terres (chaux, baryte, strontiane), l'action de l'acide azotique donnerait lieu à une précipitation de sulfates terreux ; mais cette action ne peut se produire, si l'on a, ainsi qu'il a été dit au début (p. 110), fait passer l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de soufre.

Mélanges de sels dissous. Recherche de métaux.

TABLEAU n° 4 (Fe, Cr, Al, en l'absence des acides phosphorique, borique oxalique, etc., par exemple si la liq. prim. est neutre, ou dans le cas de l'analyse d'un alliage).

<p><i>Solution non précipitable par H²S.</i> Chasser H²S par l'ébullition et ajouter de l'ac. azotique, en continuant l'ébullition pour suroxyder le fer ; puis dans la liq. chaude ajouter une grande quantité de AzH⁴Cl et un grand excès d'AzH³. (A froid, AzH³ dissout un peu de sesquioxyde de chrome en donnant une liq. rose).</p>	<p><i>Précipité permanent.</i> — Le laver et le faire bouillir avec un excès de potasse (pas dans un grand vase en verre) (1).</p>	<p><i>Précipité.</i> — Le chauffer avec un mélange de potasse et de KClO³ et traiter par l'eau.</p>	<p><i>Résidu.</i> — Le dissoudre dans HCl et chercher le fer par le ferrocyanure de K ; si on en trouve, essayer la liq. prim.</p>	<p><i>Sulfocyanate de K, couleur rouge.. Fe au max.</i></p> <p><i>Ferricyanure de K, pr. bleu. Fe au min.</i></p> <p>Les deux réactions à la fois... Fe au max. et au min.</p> <p><i>Liqueur jaune.</i> Ajouter un sel de plomb, un excès de potasse, filtrer et verser dans la liq. un excès d'ac. acétique pr. jaune..... Cr⁽²⁾</p>
<p><i>Solution.</i> (Voir le tableau n° 5).</p>			<p><i>Solution.</i> Neutraliser par un acide et ajouter un léger excès d'AzH³; précipité blanc (vérifier la pureté de la potasse employée au point de vue de l'alumine) Al</p>	

(1) A froid, Cr reste en solution dans la potasse.
(2) Voir la 4^e remarque.

REMARQUES. -- 1° La recherche de l'alumine donne lieu souvent à une erreur, car l'alumine que l'on a trouvée peut provenir de la potasse dont on fait usage. Il ne faut pas oublier, en effet, qu'une solution de potasse, même préparée avec l'alcali pur, contenue depuis quelque temps dans un flacon de verre, renferme souvent de l'alumine qui provient de ce dernier. On devra donc toujours vérifier, à ce point de vue, la solution de potasse employée et, si l'on trouve de l'alumine, n'affirmer la présence de ce corps dans le mélange à analyser que si le précipité d'alumine obtenu est notablement plus considérable que celui qui s'est produit dans l'essai du réactif.

2° Si le précipité ammoniacal a une couleur ocreuse, il est inutile de rechercher plus loin le fer, dont la présence est suffisamment indiquée par cette coloration.

Il en est de même pour le chrome, si le précipité a une couleur verte, ou encore si la liqueur alcaline provenant de l'addition d'un excès de potasse dans a solution chlorhydrique du précipité est colorée en vert avant d'avoir été soumise à l'ébullition.

3° Généralement, s'il existe du manganèse dans le mélange, la masse obtenue dans la recherche du *chrome*, en chauffant le résidu insoluble dans la potasse, est colorée en vert par suite de la transformation en manganate de petites quantités de manganèse ayant échappé au lavage. Mais cette coloration n'empêche pas d'obtenir un précipité jaune de chromate de plomb, en opérant ainsi qu'il est dit dans le tableau. Du reste, on peut faire disparaître facilement la coloration verte en reprenant par un peu d'eau le résidu alcalin et chauffant avec quelques gouttes d'alcool. On recherche ensuite de même le chrome dans la liqueur.

4° Le *chrome*, qui après l'action de l'hydrogène sulfuré se trouve à l'état de sel de sesquioxyde peut exister dans la liqueur primitive à l'état de *sesquioxyde*, ou d'*acide chromique*,

ou sous les deux états. On distinguera ces divers cas-aine qu'il est dit plus loin (p. 144 et 196).

-- Dans, une liqueur alcaline, l'*alumine* existe à l'état d'*alumine* alcalin.

-- D'après le tableau précédent, la recherche du chrome, du fer et de l'alumine est effectuée sur la totalité du précipité ammoniacal, on peut, surtout si ce précipité est abondant et si la proportion du fer est faible par rapport à celle du chrome, ce qui est indiqué par la coloration du précipité ammoniacal opérer d'une manière plus rapide et qui dispense de faire une calcination pour la recherche du chrome. Les sesquioxides seront caractérisés de la manière suivante sur trois portions de la solution chlorhydrique du précipité ammoniacal :

<p>Le précipité de sesquioxides obtenu comme dans le tableau précédent est dissout dans la plus petite q. possible de HCl.</p>	<p>Sur une goutte de la sol. chlorhydrique, on recherche le fer par le <i>ferrocyanure de K</i> et l'on détermine le degré d'oxydation dans la liq. prim. comme plus haut.</p>
<p>Le reste de la dissolution est additionné à froid d'un plomb.</p>	<p>Une portion de cette liqueur alcaline est additionnée de 160^z et chauffée doucement. En présence du <i>chrome</i>, il se forme du chromate de plomb qui reste dissous. La liqueur filtrée est additionnée de l'<i>acétique</i> y précipite du chromate de plomb.</p>
<p>excès de potasse.</p>	<p>Le reste de la liqueur alcaline est soumis à l'ébullition dans une capsule de porcelaine, pour précipiter Cr²O³. Dans la liqueur filtrée, on caractérise l'<i>alumine</i> comme plus haut.</p>

Mais on ne peut opérer ainsi, si le fer est en proportion considérable par rapport au chrome, le précipitation du sesquioxyde de fer par la potasse entraînant la précipitation complète, même à froid, du sesquioxyde de chrome.

78. RECHERCHE DE Fe, Cr, Al, EN PRESENCE DES ACIDES FORMANT DES SELS INSOLUBLES AVEC LES METAUX TERREUX ET LE MANGANESE. -- En présence de ces acides, le précipité ammoniacal peut encore renfermer, en partie ou en totalité, la chaux, la baryte, la strontiane, la magnésie et le manganèse. Aussi est-on obligé, si l'on veut toujours précipiter les trois sesquioxides précédents par l'ammoniaque, de suivre une marche différente

pour l'étude du précipité ammoniacal, suivant que l'on peut se trouver dans un cas ou dans un autre. La recherche des huit métaux qui peuvent entrer dans la composition de ce précipité est assez longue et délicate. De plus, on a à rechercher et à séparer deux fois, dans le précipité ammoniacal et dans la liqueur filtrée, la chaux, la baryte, la strontiane, la magnésie et le manganèse.

Il est facile d'éviter ces inconvénients et d'obtenir, quelle que soit la solution primitive, un précipité ne contenant que les trois sesquioxydes.

Voyons d'abord quels sont les acides dont la présence peut entraîner la précipitation par l'ammoniaque des bases autres que les trois sesquioxydes.

L'*acide sulfureux*, qui forme des sulfites terreux insolubles, a été détruit par l'hydrogène sulfuré (p. 110), si la liqueur primitive en renfermait.

De même, la liqueur, après le traitement par l'hydrogène sulfuré, doit être débarrassée des *acides organiques carbonisables*, tels que les *acides tartrique et citrique*, dont la présence empêcherait la précipitation des sesquioxydes.

Parmi les autres acides, les principaux sont les acides *phosphorique, oxalique, silicique, fluorhydrique, borique*. Si donc nous constatons que l'ammoniaque donne un précipité permanent en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, nous procéderons immédiatement à leur recherche et les résultats que nous obtiendrons nous indiqueront quelle marche nous devons suivre pour continuer la recherche des bases. Cette détermination d'un groupe d'acides que nous sommes amenés à intercaler dans la séparation des métaux ne complique en aucune façon l'ensemble de l'analyse. Ces acides, en effet, si l'on y joint l'*acide sulfurique*, constituent tout un groupe (*acides minéraux formant des sels terreux insolubles*) que nous aurions à déterminer plus tard dans la recherche des acides (p. 191). Cette détermination que nous pourrions ne faire qu'à ce moment, en

l'absence de précipité ammoniacal, peut aussi bien être faite actuellement et exactement de la même manière. Les résultats obtenus resteront acquis, et nous n'aurons à rechercher ultérieurement que les acides des autres groupes.

Après avoir recherché ces divers acides, d'après la marche indiquée p. 191, voyons quelles seront les conséquences des résultats obtenus.

La présence de l'*acide borique* n'oblige pas à modifier la marche à suivre dans la recherche des bases et l'on peut précipiter les sesquioxydes par l'ammoniaque, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque. Les borates terreux sont, en effet, trop peu insolubles, surtout en présence des sels ammoniacaux pour que le précipité dû à l'acide borique, dans les cas très rares où il pourra se former, ne disparaisse pas par suite d'une très faible addition d'eau, et l'on est certain de ne pas le retrouver dans un précipité ammoniacal après un lavage même très peu prolongé. Les terres, ainsi que la magnésie et le manganèse, passeront en totalité dans la liqueur séparée du précipité ammoniacal. La constatation de la présence de l'acide borique nous expliquera seulement la disparition rapide du précipité ammoniacal, par suite du moindre lavage, quand ce dernier n'est dû qu'aux borates insolubles.

Il en est de même quoique à un moins grand degré, pour l'*acide fluorhydrique*. La solubilité, en présence des sels ammoniacaux, des fluorures insolubles est assez grande pour que la plus grande partie des terres, de la magnésie et du manganèse, sinon la totalité, passe dans la liqueur. Ils seront retrouvés ultérieurement. Mais il sera bon d'avoir constaté l'existence de l'acide fluorhydrique pour le cas où un précipité ammoniacal dû uniquement à cet acide, ne disparaîtrait pas complètement par le lavage. Les portions restées indissoutes ne seront pas confondues avec l'alumine, qui s'en distingue par sa solubilité dans la potasse. On pourra, du reste, en présence de l'acide

fluorhydrique, augmenter la proportion du chlorhydrate d'ammoniaque.

L'acide silicique, s'il existe dans le mélange, devra être éliminé complètement. Cette élimination est facile. Il suffit d'évaporer à sec la liqueur obtenue après séparation des sulfures par l'hydrogène sulfuré, au bain-marie, si l'acidité de cette liqueur est due à un acide minéral volatil (acide chlorhydrique ou azotique), ou si elle contient de l'acide sulfurique libre, à une température suffisante pour volatiliser ce dernier, sans trop élever la température, ce qui aurait l'inconvénient de rendre certaines bases peu solubles. En reprenant par l'eau acidulée, on séparera la silice sous la forme d'une poudre insoluble, les métaux passeront dans la liqueur acide.

Il reste donc *l'acide oxalique* et *l'acide phosphorique*. Nous verrons plus loin comment on peut facilement détruire le premier et séparer le second.

C'est en liqueur acétique et à l'état de phosphate ferrique que nous effectuons cette séparation, en ajoutant de l'acétate d'ammoniaque, du perchlorure de fer et portant à l'ébullition. Ce procédé, bien connu, d'élimination de l'acide phosphorique ne paraît jusqu'ici avoir donné des résultats d'une précision indiscutable que pour la séparation de cet acide et des alcalis. Il peut cependant être appliqué à la séparation qualitative et quantitative de l'acide phosphorique et de la chaux, de la baryte, de la strontiane, de la magnésie et du manganèse, et cette séparation est aussi complète que dans le cas des alcalis, si l'on se place dans des conditions convenables.

Bien que les phosphates terreux et le phosphate de manganèse soient solubles dans l'acide acétique, il ne suffit pas que la liqueur renferme ou qu'on y ajoute une quantité de sel ferrique théoriquement suffisante pour la précipitation de l'acide phosphorique. On constate, en effet, que, même avec des

liqueurs renfermant un excès notable de fer, le précipité obtenu par l'ébullition, après la décomposition de l'acétate de fer, séparé par filtration de la liqueur débarrassée d'acide phosphorique, après un lavage complet, peut contenir une grande proportion des métaux terreux et du manganèse.

Cet entraînement est dû probablement à la formation de sels doubles insolubles dans l'acide acétique.

De même, si, dans une liqueur contenant un sel ferrique et une base telle que la chaux, en présence de l'acide phosphorique, on verse un excès d'ammoniaque, le précipité ainsi obtenu, traité par l'acide acétique, ne cède pas, ou ne cède qu'en partie, la chaux qu'il renferme, et, cela, même quand le fer est en excès par rapport à l'acide phosphorique.

De même encore, le phosphate de fer récemment formé, versé dans une solution de chlorures des métaux terreux, retient une grande quantité de ces derniers, lorsqu'on alcalinise la liqueur par l'ammoniaque.

L'acide phosphorique ne peut être séparé complètement, à l'état de phosphate ferrique, des terres et du manganèse, en liqueur acétique, que si l'on se trouve en présence d'un très grand excès de fer par rapport à l'acide phosphorique. Nous verrons ci-dessus comment on peut s'assurer si cet excès est suffisant.

'Si les essais préliminaires ont montré la présence de substances organiques, on devra encore, au préalable, les détruire par évaporation et calcination (p. 38), car ces substances pourraient empêcher la précipitation à chaud de l'acétate ferrique.

Nous résumerons ici la marche à suivre pour la séparation des trois sesquioxydes et des métaux suivants :

Recherche du Fe, Cr, Al -- Ca, Ba, St, Mg, Mn (1), en présence des acides oxaliques et phosphoriques (2).

Détruire, s'il y a lieu, les *matières organiques*, par la calcination.

Si l'on a constaté la présence de l'ac. oxalique (3), le détruire dans la totalité de la liq. soit par la calcination, soit par l'action des ac. chlorhydrique et azotique et d'un sel de manganèse prolongée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de CO, (4).

En présence de l'acide phosphorique, on élimine ce dernier, après suroxydation du fer, à l'état de phosphate ferrique, en même temps qu'on sépare les trois sesquioxides. On recherche le fer dans un essai préalable, et s'il n'y en a pas, on ajoute, un peu de perchlorure de fer, addition dont on tiendra compte ultérieurement ; on neutralise partiellement, en ajoutant goutte à goutte de l'*ammoniaque* jusqu'à commencement de précipitation; on redissout le pr. dans la plus petite quantité possible d'ac. chlorhydrique, puis on ajoute une *petite quantité d'acétate d'ammoniaque*.

Si le fer est en grand excès, cette addition ne détermine pas de précipitation à froid, à cause de la solubilité du phosphate ferrique dans les sels ferriques. -- S'il se forme, au contraire, un pr., on ajoute une petite quantité de *perchlorure de fer*, et l'on attend quelques instants, pour voir si la liq. redevient limpide. On ajoute, au besoin, de nouvelles quantités de chlorure de fer, pour obtenir une dissolution complète, et l'on vérifie si l'addition d'une goutte d'acétate ne produit plus de pr. : auquel cas on ajouterait de nouveau de l'acétate et du perchlorure de fer.

Il ne reste plus qu'à diluer avec de l'eau, si la coloration est intense et à faire bouillir pendant quelques instants. Si la précipitation ne se faisait pas, on ajouterait peu à peu de l'acétate. On filtre en maintenant à l'ébullition. (Si cette dernière opération demande un certain temps, des traces du précipité peuvent se redissoudre, grâce à l'ac. carbonique de l'air : on les éliminera en faisant bouillir la liq. filtrée et la pressant sur un second filtre. On chauffe de nouveau cette liqueur avec un excès d'*ammoniaque*; s'il se forme un nouveau précipité de sesquioxides, on le recueille sur un filtre, puis on le réunit au précédent.

Dans le précipité, on recherche les sesquioxides d'après le tableau n° 4, et dans la liqueur concentrée par évaporation, les bases suivantes, y compris les terres et le manganèse, comme à l'ordinaire.

(1) Le *zinc*, le *nickel* et le *cobalt* ne forment pas de précipité permanent, par l'action de l'*ammoniaque* en présence des sels ammoniacaux.

(2) Par suite de leur solubilité en présence des sels ammoniacaux, les *borates* et les *fluorures* passent dans la liqueur. -- L'*acide silicique* a été éliminé.

(3) L'*ac. oxalique* ne peut exister que si l'on n'a pas eu à détruire les mat. organiques carbonisables.

(4) Voir p. 89. On recherchera par un essai préalable, si la liq. contient du *manganèse*, ou s'il est nécessaire d'en ajouter : il suffira d'en chauffer une goutte dans une capsule avec de la *potasse* ou de la *soude et KClO₃*. La présence de Mn est indiquée par la production de manganate vert. Si la liq. ne contient pas de Mn et qu'on ait dû l'ajouter, on tiendra compte de cette addition. dans les résultats ultérieurs.

REMARQUES. - Le traitement par l'*ammoniaque*, après la précipitation en liqueur acétique, est surtout utile si l'on se trouve en présence des sels de chrome (p. 89), qui entraînent des traces de sesquioxides dans la liqueur bouillante filtrée. On obtient ainsi la séparation des traces de sesquioxides

restées dissoutes, mais tout l'acide phosphorique a été entraîné dans la précipitation précédente. Du reste, la liqueur acétique doit, d'autre part, être neutralisée par l'ammoniaque, avant le traitement ultérieur par le sulfhydrate d'ammoniaque.

On peut remarquer que la séparation du *manganèse* d'avec les sesquioxides se faisant ici en solution acide est bien plus nette que lorsque l'on précipite ces derniers par l'ammoniaque ; car, dans ce dernier cas, il est difficile d'éviter, pendant la filtration et le lavage, l'action de l'air sur la liqueur, avec précipitation d'un peu d'oxyde salin de manganèse, qui se trouve ainsi mélangé avec le précipité. Même lorsque l'addition de l'ammoniaque détermine un précipité après la précipitation en liqueur acétique, ce dernier est extrêmement faible et la liqueur ammoniacale peut être filtrée assez rapidement pour que le manganèse passe tout entier dans cette liqueur.

79. Le tableau n° 5 se rapporte à la recherche des métaux précipitables par le *sulfhydrates d'ammoniaque* dans la liqueur ammoniacale précédente (voir l'observation faite p. 116 au sujet du trouble qui peut se produire dans la liqueur, dans le cas d'un mélange contenant du manganèse). Rappelons que le manganèse pourrait être précipité en partie ou en totalité par l'ammoniaque, en même temps que les sesquioxides, dans le cas où l'on se trouve en présence des acides phosphorique, etc., mais il passera tout entier dans la liqueur séparée des sesquioxides précipités en liqueur acétique (**78**).

Mélanges de sels dissous. — Recherche des Métaux.

TABLEAUX n° 5 (Zn, Mn, Co, Ni)

<p><i>Solution</i> ne précipitant plus par H^2S, ni par AzH^3 en présence de AzH^4Cl.</p> <p>—</p> <p>Ajouter un léger excès de <i>sulfh. d'amm.</i> et chauffer.</p> <p>(Dans le cas du nickel, la liq. filtrée est colorée en brun parce qu'elle dissout un peu de sulfure de Ni, qu'on précipite ensuite par un léger excès d'HCl dans la liq. filtrée, qui sera prête pour l'essai suivant. Mettre de côté le pr. ainsi formé.)</p>	<p><i>Précipité.</i> (S'il est blanc, il ne peut contenir que Zn et Mn.)</p> <p>—</p> <p>Laver et chasser le pr. dans une capsule.</p> <p>Ajouter HCl dilué au 10 c. ; chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de H^2S.</p>	<p><i>Solution.</i> La traiter par un grand excès de potasse à l'ébullition.</p>	<p><i>Solution.</i> — L'aciduler par un excès d'<i>ac. acétique</i> et la traiter par H^2S : pr. blanc Zn</p> <p><i>Précipité</i> blanc brunissant à l'air : le chauffer dans une petite capsule avec du <i>chlorate de K</i> et de la <i>potasse caustique</i>. Il se forme du <i>manganate vert</i> Mn⁽¹⁾.</p> <p>Fondre une portion dans une perle de <i>borax</i>. On obtient une perle bleue Co</p> <p>Le résidu noir est dissous dans un peu d'eau régale. On évapore à sec au bain-marie et l'on ajoute de l'<i>ac. tartrique</i> et un excès de <i>soude</i>. Dans la liqueur diluée, on fait passer H^2S jusqu'à refus La solution filtrée et colorée en noir ou en brun Ni</p>
<p><i>Résidu</i> noir (?).</p>			
<p><i>Solution.</i> (Voir le tableau n° 6.)</p>			

(1) Voir la 4^e remarque.

(2) Si l'on n'obtient pas de perle bleue indiquant le cobalt, le résidu noir provenant de l'action de HCl au 10^e sur le pr. produit par le *sulfh. d'amm.* est constitué en totalité ou en majeure partie par du sulfure de Ni, et l'on peut se dispenser d'autres caractères pour affirmer la présence de ce métal.

Le nickel et le cobalt pourront aussi être recherchés comme il est dit (p. 126) principalement par la *diméthylglyoxime* et par le *sulfocyanate d'ammoniaque*.

REMARQUES. -- 1° Les sulfures doivent être lavés avec soin, si la liqueur pouvait contenir des nitrates; car, en présence de l'acide nitrique, il se dissoudrait du sulfure de Ni et de Co, dans le traitement par l'acide chlorhydrique dilué du précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque. Ce lavage que l'on doit faire en liqueur alcaline, demande un temps considérable, et, à mesure que l'on approche de la fin, le précipité et la liqueur se séparent de plus en plus difficilement, soit par décantation, soit par filtration. Il est très avantageux, pour rendre le lavage

plus. facile et plus rapide, après avoir recueilli la première liqueur filtrée pour la recherche des métaux suivants, de saturer les eaux de lavage de chlorure de sodium, dont la présence ne gêne nullement la recherche des métaux du 5° tableau.

2° Dans la recherche du nickel, on doit évaporer complètement l'excès des acides ayant servi à dissoudre les sulfures, afin d'éviter la formation de sels alcalins par l'addition de la soude ; celle-ci doit être en excès afin de former un sulfhydrate de sulfure. Enfin, on doit faire passer l'hydrogène sulfuré assez longtemps pour que la soude soit saturée. S'il n'en était pas ainsi, on pourrait ne pas observer la coloration brune.

La recherche des traces de nickel pourra être faite aussi d'une manière très précise par la *diméthylglyoxime* (p. 73), sur la solution chlorhydrique des sulfures de nickel et de cobalt.

3° La séparation rigoureuse du nickel et du cobalt pourra être obtenue par la précipitation du cobalt à l'état d'*azotite double de cobalt et de potasse* (52, p. 75). On aura recours à ce procédé pour rechercher de petites quantités de cobalt, en présence d'une grande proportion de nickel. La coloration que le cobalt donne à la perle de borax peut être en effet masquée par une grande proportion de nickel, Nous avons vu cependant (p. 77), que l'on peut en chauffant assez longtemps dans une flamme réductrice, obtenir une perle bleue ayant la même coloration qu'en l'absence complète du nickel.

On pourra aussi rechercher des traces de cobalt en présence du nickel par le *xanthate de potasse* (p. 81), ou mieux par le *sulfocyanate d'ammonium* (p. 76) dans la solution des chlorures obtenus par la dissolution des sulfures de nickel et de cobalt.

4° On doit faire bouillir, pendant quelques instants, avec la potasse la solution chlorhydrique des sulfures de zinc et de manganèse, afin de détruire les sels ammoniacaux qui pourraient rester après un lavage incomplet du précipité produit par le sulfhydrate, et qui dissoudraient un peu d'oxyde de manganèse.

5° Le *manganèse* qui, après l'action de l'hydrogène sulfuré, se

trouve toujours à l'état de sel de protoxyde, peut exister dans la liqueur primitive soit à l'état de *protoxyde*, soit à l'état d'*acide manganique* ou *permanganique*. On distinguera ces divers cas ainsi qu'il est dit plus loin (p. 144 et 196). -- Dans une liqueur, primitive alcaline, l'*oxyde de zinc* existe à l'état de zincate alcalin.

80. Le tableau n°6 donne la marche à suivre pour la séparation des terres (chaux, baryte, strontiane), que l'on précipite par le *carbonate d'ammoniaque* en présence du *chlorhydrate d'ammoniaque*, pour éviter la précipitation de la magnésie. Rappelons qu'en présence des acides phosphorique, etc., la chaux, la baryte et la strontiane auraient pu être précipitées, en partie ou en totalité, en même temps que les sesquioxides; si l'on avait précipité ces derniers par l'ammoniaque, mais on les retrouvera en totalité dans la liqueur, si l'on effectue cette séparation en liqueur acétique (78).

Recherche de la strontiane en présence de la baryte. -- Le procédé de séparation de la baryte et de la strontiane repose sur la réaction du chromate et du bichromate de potasse sur le chlorure de baryum, en présence des acétates alcalins et de l'acide acétique (p. 70 et 93), réaction qui permet de précipiter la baryte dans un milieu acide, dans lequel la strontiane reste en solution. Nous employons une solution de chromate neutre de potasse pur, contenant 5 grammes pour 100cc, additionnée du dixième de son volume d'acide acétique cristallisable. On doit vérifier que ce réactif ne précipite pas à chaud le chlorure de strontium. Cette solution contient une quantité d'acétate de potasse suffisante pour empêcher la mise en liberté d'acide chromique, par suite de la précipitation de la baryte, sans cependant en renfermer un excès trop considérable qui pourrait ultérieurement retarder la précipitation du sulfate de strontiane.

On fait l'essai sur la solution chlorhydrique des carbonates terreux ; la solution doit être évaporée à sec dans une capsule, de manière à éliminer *complètement* l'excès d'acide chlorhydrique et cela pour deux raisons : la présence d'un excès de HCl pourrait, en effet, empêcher la précipitation de la strontiane dans l'essai au sulfate de chaux ; d'autre part, elle pourrait rendre incomplète la précipitation de la baryte par le chromate acétique, par suite d'une mise en liberté d'acide chromique dissolvant le chromate de baryte ; dans la liqueur filtrée, cette baryte. serait précipité ensuite par le sulfate de chaux et serait prise pour de la strontiane. Le résidu est dissous dans un peu d'eau que l'on ajoute goutte à goutte, jusqu'à ce que l'on ait obtenu une dissolution complète des chlorures. On ajoute ensuite le réactif par petites portions. En présence de la baryte, les premières gouttes donnent un précipité jaune clair de chromate neutre de baryte et la liqueur reste incolore. On continue à ajouter le réactif, en s'arrêtant au moment où le liquide qui surnage reste nettement coloré en jaune orange et l'on porte le mélange à l'ébullition.

Si la proportion de la baryte n'est pas supérieure à huit à dix fois celle de la strontiane, il suffit de filtrer (le précipité de chromate de baryte, très dense et cristallin qui se forme dans ces conditions se sépare très facilement), d'ajouter la liqueur limpide de son volume d'une solution de sulfate de chaux et de chauffer ; on obtient un précipité de sulfate de strontiane.

Si la proportion de strontiane diminue, les indications de cet essai deviennent moins nettes et bientôt négatives et la strontiane qui reste tout entière en solution en l'absence de la baryte, est entraînée en proportion de plus en plus grande par la précipitation du chromate de baryte. Il est facile de rendre le procédé plus sensible. Le volume de réactif à employer, pour précipiter la baryte, et par suite, celui de l'acide acétique introduit, est en effet proportionnel à la quantité de baryte contenue dans le mélange. Il suffit, avant de séparer par filtration le précipité

de chromate de baryte, de chauffer le mélange dans la capsule jusqu'à ce que le volume soit réduit à quelques gouttes par évaporation, pour redissoudre une grande partie de strontiane entraînée dans le précipité de chromate de baryte. S'il y avait beaucoup de baryte et si on a dû ajouter beaucoup de réactif, la majeure partie du chlorure de potassium se sépare par cristallisation, en même temps que du bichromate de potasse, si le réactif est en excès. On fait tomber le liquide sur un très petit filtre placé sur un tube à essai ; après filtration, on lave avec 4 ou 5 gouttes d'eau la capsule et on les fait couler ensuite sur le filtre, de manière à déplacer le liquide retenu par le papier. Le volume total recueilli dans le tube doit être de 1 à 2cc au plus, et doit être d'autant plus petit que l'on a à rechercher des quantités de strontiane plus faibles. On ajoute enfin un égal volume de solution de sulfate de chaux et l'on chauffe le tube avec précaution sans le mettre en contact avec la flamme, ou mieux, au bain-marie, de manière que le précipité ne se dépose pas sur les parois, mais se produise dans la masse du liquide, ce qui le rend beaucoup plus apparent.

En opérant ainsi, on peut retrouver très nettement 20 milligrammes de strontiane, en présence de proportions de baryte 30 fois supérieures ; puis, les indications sont moins nettes et finissent par devenir négatives.

Mais si, avant de faire agir le chromate de potasse, on épuise en traitant plusieurs fois par l'alcool absolu, ou par de l'alcool d'un degré voisin de 100, le résidu formé par les chlorures terreux, après évaporation à sec de leur solution, et dessiccation à l'étuve (pour éviter la décrépitation), on élimine de la sorte la presque totalité du chlorure de baryum, et le procédé devient applicable jusqu'aux dilutions à partir desquelles, en l'absence des sels de baryte, les sels de strontiane ne sont plus précipités nettement par le sulfate de chaux. On peut ainsi retrouver 2 ou 3 milligrammes de strontiane, en présence de proportions quelconques de baryte.

Influence de la chaux. -- Nous avons supposé, dans ce qui précède, que l'on avait affaire à un mélange de baryte et de strontiane exempt de chaux. La présence de cette dernière, surtout en grande proportion, qui est indiquée par l'apparence sirupeuse de la solution des chlorures terreux après concentration, diminue beaucoup la sensibilité des essais précédents pour la recherche de la strontiane, et même de la baryte. Mais il est facile d'éliminer la plus grande partie de la chaux, en transformant les sels terreux en azotates, puis en terres alcalines, par calcination, et reprenant par un peu d'eau, débarrassée d'acide carbonique, qui ne dissout qu'une très petite quantité de chaux et enlève la plus grande partie, ou la totalité, de la baryte et de la strontiane.

Nous avons résumé la recherche des terres dans les deux tableaux suivants, dont le premier (A) est applicable dans le plus grand nombre de cas, mais cesse de l'être lorsque la proportion de la strontiane devient trop faible, par rapport à la baryte et surtout à la chaux. On suivra dans ce cas, le second (B).

Mélanges de sels dissous. — Recherche des métaux.

TABLEAU n° 6 (Ba, St, Ca)

A

(Ce 1^{er} tableau ne peut permettre de caractériser *Ba* et surtout *St* que si les proportions de *Ca* par rapport à *Ba* et à *St* et celles de *Ba* par rapport à *St* ne sont pas trop considérables.)

<p>Solution traitée par le sulf. d'amm. et contenant AzH^4Cl — Ajouter un léger excès de carbonate d'amm. et chauffer doucement.</p>	<p>Précipité. Le dissoudre dans HCl dilué, en évitant un trop grand excès. Evaporer la sol. à siccité dans une capsule, en terminant au bain-marie, de manière à chasser complètement l'excès de HCl et dissoudre le résidu dans quelques gttes d'eau.</p>	<p>Ajouter à une petite portion une so. de sulf. de chaux, et chauffer, s'il ne se produit pas de suite un trouble. <i>Pr.</i> immédiat en présence de quantités notables de <i>Ba</i>, lent, surtout en présence de <i>Ca</i>, s'il n'y a que très peu de <i>Ba</i>, ou seulement <i>St</i>.</p> <p>S'il s'est formé un <i>pr.</i>, à une 2^e p. de la liq. ajouter quelques gouttes d'une sol. de chromate neutre de <i>K</i> à 5 p. 100, additionnée de 1/10^e d'ac. acétique crist.</p> <p>En l'absence de <i>Ba</i> et de <i>St</i>, la présence de <i>Ca</i> est caractérisée par la réaction du carbonate d'amm. en présence de AzH^4Cl. En présence de <i>Ba</i> et de <i>St</i>, précipiter ces métaux dans une 3^e p. par un excès d'ac. sulfurique étendu ; chauffer à l'ébullition et verser dans la liq. filtrée et neutralisée par AzH^3, de l'oxalate d'amm. <i>Pr.</i> blanc.....</p> <p>Liqueur. (Voir le tableau n° 7.)</p>	<p>Le chromate a produit un <i>pr.</i> jaune.... Ba En l'absence de <i>Ba</i>, la présence de <i>St</i> est caractérisée par la réaction du sulfate de chaux, déjà constatée dans l'essai précédent. En présence de <i>Ba</i>, reverser dans une capsule la liq. provenant de l'essai au chromate ; ajouter la plus grande partie de la sol. des chlorures terreux et du chromate gtte à gtte, jusqu'à ce que la liq. qui surnage commence à se colorer nettement en jaune orange. Chauff. quelques instants à l'ébullition et filtrer dans un tube. Ajouter à la liqueur un égal vol. d'une sol. de sulfate de chaux et chauffer au bain-marie. <i>Précipité</i> se formant lentement. St</p> <p>Ca</p>
---	---	---	---

(Les trois terres sont dans des proportions quelconques.)

Précipité.

Le laver.

En prélever une petite p. et la chauffer à l'ébullition avec un excès d'ac. sulfurique dilué, pour séparer Ba et St ; filtrer et verser dans la liq. neutralisée par AzH³, de l'oxalate d'amm. — Pr.

Ca

Prélever une p. des chlorures terreux, la dissoudre dans quelques gouttes d'eau et diviser le sol. en deux portions :

Chauffer une p. avec quelques gouttes d'une sol. de chromate neutre de K à 5 p. 100, additionnée de 1/10^e d'ac. acétique crist. — Pr. jaune.

Conserver cet essai, si on a eu un pr., pour la recherche de St)..

Ba

En l'absence de Ba, rechercher St, en ajoutant à l'autre p. un égal vol. d'une sol. de sulfate de chaux. — St est caractérisé par un pr. se formant lentement et à chaud.

En présence de Ba, ajouter à l'essai où on a constaté un pr. par add. de chromate, une nouvelle quant. de chromate, gtte à gtte, jusqu'à ce que la liq. qui surnage commence à se colorer nettement en jaune orange. Faire bouillir et évaporer jusqu'à réduction à environ 1/2 cc. d'eau. Ajouter à la liq. filtrée son vol. d'une sol. de sulfate de chaux et chauffer au bain-marie. Si la prop. de St n'est pas trop faible, on obtient un pr. se formant lentement.

Si l'on n'a pas de pr. traiter le reste des chlorures terreux, bien desséchés, par l'alcool absolu ou d'un degré voisin de 100, filtrer, évaporer complètement l'alcool au bain-marie, dissoudre la résidu dans une dizaine de gttes d'eau ; ajouter comme précédemment un léger excès de chromate acétique (2 à 3 gttes suffisent pour colorer la liq.) faire bouillir, filtrer comme plus haut, et faire l'essai au sulfate de chaux

St

Liqueur. (Voir le tableau n° 7.)

Solution traitée par le sulfh. d'amm. et contenant HzH⁴Cl.

Ajouter un léger excès de carbonate d'amm. et chauffer doucement.

En l'absence de Ca, dissoudre le reste du pr. dans HCl dilué, en évitant un trop grand excès. Evaporer la sol. à sec dans une capsule, en terminant au bain-marie, de manière à chasser complètement l'excès de HCl.

En présence de Ca, dissoudre le reste du pr. dans l'ac. azotique dilué, en évitant un trop grand excès. Evaporer à sec et calciner dans un creuset fermé (éviter la carbonatation), de manière à décomposer complètement les nitrates en terres caustiques. Reprendre le résidu par quelques cc. d'eau bouillie chaude, filtrer. La presque totalité de la chaux reste sur le filtre. Aciduler la liq. par un léger excès de HCl et évaporer comme précédemment la sol. des chlorures terreux.

REMARQUE. -- La recherche de traces de strontiane devra être effectuée à l'aide du spectroscope.

81. Le tableau n°7 est relatif à la recherche des métaux qui n'ont pas été précipités par les réactifs généraux précédents, en présence du chlorhydrate. d'ammoniaque, c'est-à-dire le magnésium, le potassium, le lithium, le sodium, l'ammonium.

Mélanges de sels dissous. — Recherche des métaux.

TABLEAU n° 7 (Mg, K, Li, Na, AzH³)

<p><i>Solution traitée par le carbonate d'amm en présence de AzH³Cl.</i></p> <p>—</p> <p>Enlever les traces de terres en solution en chauffent avec une goutte de SO⁴H² étendu, saturant par AzH³, et versant une goutte d'oxal. d'amm.</p> <p>—</p> <p>S'assurer qu'il reste un résidu fixe.</p>	<p>A une petite portion de la liq., ajouter AzH³ et du phosphate de soude ; précipité cristallin (se formant lentement et par l'agitation, s'il y a peu de magnésie).....</p> <p>On cherche les alcalis fixes dans le reste de la liqueur.</p> <p>S'il n'y a pas de magnésie, et si l'on constate que l'eau de baryte ajoutée à une petite portion ne donne pas lieu à un précipité (?), on élimine les sels ammoniacaux (?).</p> <p>S'il se produit un pr. et après avoir, s'il y a de la magnésie, opéré au préalable une première élimination des sels ammoniacaux (?) et repris le résidu par l'eau, on ajoute de l'eau de baryte en léger excès, on fait bouillir ; on précipite l'excès de baryte, dans la liq. filtrée chaude, par du carbonate d'amm. ; on filtre, on élimine de nouveau les sels ammoniacaux (?).</p> <p>On dissout le résidu ainsi obtenu, dans l'un ou dans l'autre cas, dans une gte d'eau, on verse du chlorure de platine en excès (?) et l'on ajoute de l'alcool.</p> <p>On obtient :</p>	<p>Une liqueur.</p> <p>—</p> <p>Eliminer Pt par H²S dans la liq. légèrement acidulée par HCl</p> <p>Diviser la liq. en deux parties,</p> <p>après s'être assuré qu'il reste un résidu fixe.</p>	<p>Un résidu, et l'on a constaté la formation d'un précipité.....</p> <p>Une portion concentrée et alcalinisée par de la soude, précipite par le phosphate de soude, surtout après ébullition.</p> <p>(Vérifier la coloration de la flamme en rouge: mais cette coloration peut être masquée par un sel de soude. Il faut avoir recours au spectroscope, pour déceler la présence de petites quantités de lithine)..</p> <p>Une autre portion traitée par le pyro-antimoniale de K donne un pr. grenu (essayer le réactif (?)).</p> <p>(En l'absence de la lithine, ce qui est le cas général, la présence de la soude sera caractérisée simplement par l'existence d'un résidu fixe, après l'évaporation de la liq. séparée de la magnésie et de la potas.e.)</p>	<p>Mg</p> <p>K</p> <p>Li</p> <p>Na</p>
---	---	--	--	--

Ajouter à une portion du mélange prim. KOH et chauffer : gaz alcalin. AzH³

(1) Ce précipité indiquerait en effet la présence d'acides, tels que l'acide sulfurique, formant avec la soude des sels qui pourraient être ensuite précipités par l'alcool, en même temps que le sel double de platine et de potassium.

(2) En chauffant avec de l'eau régale, ou par calcination. Dans ce cas, ne pas chauffer trop fort pour éviter de volatiliser les chlorures alcalins.

(3) Ces sels ammoniacaux empêcheraient la précipitation de la magnésie par la baryte.

(4) Si l'on opère cette élimination par calcination, on ajoute auparavant un peu de AzH³ Cl, pour transformer en chlorures les alcalis pouvant résulter de l'action de la baryte sur les sels alcalins.

(5) La quantité de chlorure de platine ajoutée doit être assez grande pour que la liqueur filtrée soit nettement colorée en jaune.

(6) Voir la 3^e remarque.

Rappelons encore que le magnésium aurait pu être précipité par l'ammoniaque, en même temps que les sesquioxydes, en présence des acides phosphoriques, etc., mais on le retrouvera en totalité dans la liqueur séparée des sesquioxydes en liqueur acétique (78).

REMARQUES. -- 1° La séparation par l'acide sulfurique et l'oxalate d'ammoniaque des traces de terres qui peuvent rester en dissolution après le traitement par le carbonate d'ammoniaque et qui donneraient ensuite un précipité par le phosphate de soude dans la recherche de la magnésie, serait surtout utile si l'on avait fait la précipitation des carbonates terreux à la température ordinaire ; mais, même à chaud, une petite quantité de ces derniers pourrait rester en dissolution, grâce à la présence des sels ammoniacaux. Cependant on pourra généralement négliger les traces de métaux terreux qui ont pu rester après la précipitation par le carbonate d'ammoniaque, si cette précipitation a été faite à chaud, et supprimer le traitement de la liqueur par l'acide sulfurique et l'oxalate d'ammoniaque.

2° On doit ajouter une quantité de chlorure de platine suffisante, non seulement pour précipiter toute la potasse; mais encore pour transformer le chlorure de sodium en chlorure double de platine et de sodium soluble dans l'alcool, c'est-à-dire, ajouter un excès de chlorure de platine, de manière à obtenir une liqueur filtrée nettement colorée en jaune ; sans cette précaution, le chlorure de sodium serait précipité par l'alcool, en même temps que le chlorure double de platine et de potassium et l'on pourrait ne pas retrouver la soude dans la liqueur filtrée ; on risquerait aussi de prendre un précipité de chlorure de sodium pour un précipité de chlorure double de platine et de potassium. Si la quantité de chlorure de platine était insuffisante et si du chlorure de sodium s'était précipité dans la liqueur alcoolique, on constaterait qu'il se redissoudrait par l'addition d'une nouvelle quantité de réactif.

3° Nous avons vu (p. 11) que le pyroantimoniate de potasse ne devait être employé qu'avec les plus grandes réserves. On s'abstiendra donc d'user de ce réactif, en l'absence de la lithine. En présence de cette dernière, une coloration jaune de la flamme suffit pour démontrer la présence de la soude ; mais la proportion peut être très faible. Si la flamme est colorée en rouge vif, il ne peut y avoir que des traces de soude.

Avant d'essayer le pyroantimoniate, on devra chasser *complètement* HCl par évaporation (voir p. 10 et 98 les précautions à prendre pour la préparation et emploi du réactif, ainsi que son action sur les sels de lithine).

CHAPITRE XII

**RECHERCHE DES METAUX DANS UN MELANGE
DE SELS INSOLUBLES
DANS L'EAU ET DANS LES ACIDES**

82. Un essai préliminaire, consistant à humecter une partie de l'échantillon à analyser avec le sulfhydrate d'ammoniaque indiquera la présence du plomb ou de l'argent qui seront transformés en sulfures noirs.

Nous avons vu (ch. X, p. 103) comment la calcination avec les carbonates alcalins, dans un creuset de porcelaine, si le mélange contient du plomb ou de l'argent, ou de platine, s'il n'en renferme pas, transformera les sels insolubles, de telle sorte que les métaux pourront être amenés à l'état de dissolution : le sulfate de plomb, les sulfates terreux, le fluorure de calcium et les silicates donnent des carbonates solubles dans les acides après lavage ; les chlorure, bromure et iodure d'argent donneront un résidu d'argent métallique, soluble dans l'acide azotique ; les oxydes insolubles dans les acides seront transformés en produits solubles dans l'eau ou dans les acides, de même que dans le cas d'un sel simple.

On appliquera aux métaux ainsi amenés à l'état de solution les méthodes précédentes.

CHAPITRE XIII

DETERMINATION DES ACIDES

83. Dans la recherche des métaux, nous avons pu, en général, nous servir de méthodes dichotomiques, nous permettant de séparer les métaux après un certain nombre de subdivisions successives. Il n'en sera pas de même pour les acides. Bien que dans beaucoup de traités d'analyse, les méthodes de recherche des acides et des métaux soient exposées sous une forme analogue, celles relatives aux acides n'y ont que l'apparence de méthodes dichotomiques, et cette apparence qu'on a cherché à leur conserver, entraîne de nombreux inconvénients. Quelques-uns des précipités que les acides donnent avec les réactifs généraux sont plus ou moins solubles dans l'eau, surtout en présence des sels ammoniacaux, et cette solubilité peut déterminer des erreurs. D'autres fois, le précipité est altérable et s'oxyde pendant la filtration et le lavage ; c'est ce qui peut avoir lieu avec le sulfite de baryte. La transformation préalable des sels métalliques en sels sodiques, pratiquée généralement pour la recherche de tous les acides, détermine, pour un certain nombre, un entraînement partiel ou total dans le précipité sodique (*exemples* : acide phosphorique, en présence d'un excès de sels ferriques ; acide oxalique, en présence d'un excès de sels de chaux, etc.), ce qui nécessite une double recherche dans le précipité et dans la liqueur, ou expose à des omissions fréquentes ; cette transformation est en outre fort longue et déli-

cate à effectuer, par suite de la solubilité de la plupart des métaux dans un excès de carbonate alcalin, due à l'existence de sels doubles sodiques ; elle ne peut être effectuée en présence d'un grand nombre de composés organiques qui empêchent complètement ou partiellement la précipitation des oxydes et des carbonates de la plupart des métaux (p. 197). D'autre part, la recherche des acides, sous la forme d'une méthode dichotomique, ne présente guère d'avantages, chaque acide étant finalement caractérisé; le plus souvent, par une réaction qui n'exige pas l'élimination des autres et qui peut aussi bien être obtenue avec la liqueur primitive qu'avec le précipité produit par un réactif général, tel que le précipité barytique. Aussi la séparation des acides en plusieurs groupes par précipitation constitue-t-elle une perte de temps inutile, quand elle ne présente pas les causes d'erreur que nous venons de signaler. Nous supprimerons également le deuxième traitement par l'hydrogène sulfuré, généralement pratique, dans la recherche des acides, sur la solution contenant les sels transformés en sels sodiques. Il ne faut pas oublier, en outre, qu'un certain nombre d'acides, formant avec les terres des sels insolubles, ont dû être caractérisés dans la recherche des métaux, après la précipitation par l'hydrogène sulfuré (p. 119). Il est donc inutile de faire rentrer ces acides dans des précipités complexes d'où on aura ensuite à les séparer.

Nous avons cherché à éviter ces inconvénients, en déterminant directement la plupart des acides.

Nous rechercherons d'abord ceux qui peuvent être déplacés, à froid ou à chaud; par l'acide sulfurique (*acides carbonique, sulphydrique, azoteux, sulfureux; hyposulfureux* (1), *cyanhydrique, formique; acétique, azotique*. Cette recherche des acides

1. Nous rechercherons l'*acide hyposulfureux*, en même temps que les acides volatils.

volatils se fera facilement, en traitant la liqueur primitive par l'acide sulfurique dans un petit ballon muni d'un tube recourbé.

On verra d'abord s'il se dégage un gaz que l'on pourra recueillir dans l'eau de chaux, ou dans une solution d'un sel de plomb ; puis on cherchera les acides volatils en distillant le liquide dans le même appareil, et en condensant les vapeurs dans un tube à essai contenant quelques gouttes d'eau et plongeant dans un verre d'eau

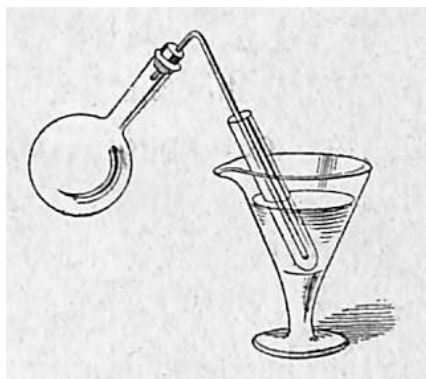


Fig. 7. -- Recherche des Acides volatils.

froide (fig. 7). Il est bon, afin d'éviter les absorptions, de faire traverser le bouchon par un second tube droit, servant de tube de sûreté.

Nous aurons, après, à nous occuper d'un groupe d'acides minéraux formant avec les terres, des sels insolubles (*acides sulfurique, phosphorique, oxalique* (1), *silicique, fluorhydrique, borique*) ; mais dans le cas général, c'est-à-dire lorsqu'on aura obtenu, dans la détermination des bases, un précipité permanent par l'*ammoniaque* et le *chlorhydrate d'ammoniaque*, cette détermination aura déjà été faite dans le cours de la recherche des bases (p. 119), et nous n'aurons pas à y revenir. Dans le cas contraire, nous l'effectuerons après celle des acides volatils. Nous ferons usage de la liqueur primitive, et, pour quelques essais, d'une portion de la liqueur obtenue dans la recherche des bases, après traitement par l'hydrogène sulfuré, portion réservée pour cet usage (77; p. 115) ; cette liqueur, en effet, a été débarrassée du cuivre, dont la présence pourrait gêner la recherche de l'acide borique par la coloration de la flamme de l'alcool, de l'acide arsénique et de l'acide chromique, dont la présence pourrait empêcher la recherche de l'acide phosphorique et celle

1 Nous rechercherons l'*acide oxalique* en même temps que les acides minéraux.

de l'acide oxalique (en présence de la baryte), et qui ont été le premier éliminé, le second transformé par réduction.

Nous rechercherons ensuite les acides *chlorhydrique*, *bromhydrique*, *iodhydrique*, *chlorique* et *perchlorique*.

Il restera à caractériser certains acides dont la présence pourra être soupçonnée d'après les résultats obtenus dans la recherche des métaux. Parmi les acides, figurent les composés oxygénés de l'arsenic, qui ne forme pas d'oxyde basique et qui, à l'état d'*acide arsénieux* ou d'*acide arsénique*, aura déjà donné du sulfure d'arsenic par l'action de l'hydrogène sulfuré. Nous y trouverons aussi les *acides chromique*, *manganique*, *permanganique*, formés par les oxydes supérieurs de métaux pouvant donner également des oxydes basiques, chrome, manganèse, et déjà caractérisés dans la recherche des métaux. Le protoxyde de manganèse ne peut exister dans une solution en même temps que les acides manganique et permanganique (54, p. 88). Nous verrons (p. 196) comment on pourra rechercher si le chrome existe dans la liqueur primitive à l'état d'oxyde basique ou à l'état d'acide, ou enfin sous ces deux états.

D'autres métaux, *étain*, *antimoine*, *aluminium*, *zinc*, dont les oxydes appartiennent à la classe des *oxydes indifférents*, pourront exister dans le mélange primitif à l'état de combinaisons où leurs oxydes jouent le rôle de véritables acides ; mais lorsqu'on aura trouvé, dans la recherche des bases, l'étain (au maximum), ou les autres de ces métaux, la réaction au tournesol de la liqueur primitive aura déjà donné une indication suffisante sur la nature des sels formés par ces oxydes. Cette question, du reste, qui peut être facilement résolue, dans le cas d'un sel isolé, ne présente que peu d'intérêt, dans le cas d'un mélange, si on se borne, comme on le fait généralement, à indiquer les résultats de l'analyse, sans rechercher avec quelles bases les divers acides peuvent être unis et récipro-

quement. Quel que soit le rôle du bioxyde d'étain, des oxydes d'antimoine, de l'alumine ou de l'oxyde de zinc, il suffira d'indiquer, dans les résultats, la présence de l'étain au maximum de l'antimoine, de l'aluminium et du zinc.

Enfin, si le mélange primitif contient des substances carbonisables, nous rechercherons, parmi les acides organiques, les acides *tartrique et citrique*.

Le nombre des acides étant presque indéfini, nous avons dû nous borner aux principaux.

CHAPITRE XIV

**DETERMINATION DE L'ACIDE D'UN SEL SIMPLE
SOLUBLE DANS L'EAU**

84. Le tableau suivant indique la marche à suivre pour la détermination de l'acide d'un sel simple soluble dans l'eau. Cette marche est analogue à celle qui nous servira ultérieurement pour les mélanges de sels ; aussi n'aurons-nous que peu de modifications à y apporter, et ce premier exercice pourra servir de préparation à la recherche des acides dans le cas général (voir **33**, p. 50) : on trouvera dans le chapitre XV, le détail des réactions qui nous serviront à caractériser les divers acides.

Dans le cas d'un sel soluble, le résultat obtenu dans la recherche du métal donnera une première indication, en éliminant les acides qui donneraient avec ce métal un sel insoluble.

-- La recherche des acides *sulfureux*, *cyanhydrique*, *formique*, *acétique* et *azotique* pourra être faite directement et sans distillation sur la liqueur primitive, si le métal trouvé est un métal terreux ou alcalin. Si cette liqueur primitive contient un excès d'acide, on neutralisera avec du carbonate de chaux ou de baryte la portion destinée à la recherche des acides acétique et formique. Si elle renferme, au contraire, un excès d'alcali, on la saturera par de l'acide chlorhydrique et si on a ajouté un excès de ce dernier, on le neutralisera par le carbonate terreux.

Détermination de l'acide d'un sel dissous dans l'eau

ACIDES VOLATILS

		Il se dégage un gaz troublant l'eau de chaux.....	Carbonate
		Il se dégage H^2S (odeur, sel de plomb).....	Sulfure
		Il se dégage des vapeurs nitreuses.....	Azotite
		Il se précipite du S (une portion du pr. lavé et chauffé avec de l'azotate de K donne du sulfate reconnaissable par un sel de Ba) et SO^2 est mis en liberté.....	Hyposulfite
		La liq. distillée a une odeur de SO^2 : elle décolore l'iodure de K ioduré en donnant de l'ac. sulfurique, et les acides ne précipitent pas de S dans la liq. prim.	Sulfite
A une portion de la liq. ajouter à froid un léger excès d'ac. sulfurique étendu (1).	Distiller quelques gouttes (2).	La liqueur distillée a l'odeur de l'essence d'amandes amères : avec de la potasse, puis du sulfate ferreux et du perchlorure de fer, puis HCl, on a du bleu de Prusse.	La liq. prim. ne précipite en bleu ni les sels de protoxyde, ni ceux de peroxyde de fer Cyanure simple
			Elle précipite en bleu les sels de peroxyde de fer. Ferrocyanure
(Si la liq. n'est pas acide et s'il peut y avoir CO^2 , recueillir le gaz dans de l'eau de chaux.)	Distiller la plus grande portion du liq.	Neutraliser à chaud par le carbonate de Ca précipité : filtrer, ajouter une goutte de perchlorure de fer neutre, étendu, à une portion. Coloration rouge foncé. A chaud, pr. ocreux, et si le perchlorure n'est pas en excès, la liq. se décolore.	Elle précipite en bleu les sels de protoxyde de fer Ferricyanure
			Dans le cas du cyanure de Hg, traiter par H^2S pour mettre en liberté l'ac. cyanhydrique, comme plus haut Cyanure de mercure
			Faire bouillir une autre p. avec du nitrate d'Ag. Pr. noir d'Ag. réduit. — Evaporer à sec une autre portion et chauffer avec l'ac. sulfurique et l'alcool : dégagement d'éther formique (odeur de rhum) .. Formiate
			On obtient dans l'essai précédent un dégagement d'éther acétique (odeur)... Acétate
		Au résidu, ajouter de la tournure de Cu et de l'ac. sulf. concentré, s'il est nécessaire; il se dégage des vapeurs nitreuses	Azotate

(1) Il peut se précipiter de l'ac. borique, de l'ac. silicique qu'on isolera pour les caractériser.

(2) Dans le cas des sels alcalins ou terreux, la recherche des ac. sulfureux, cyanhydrique, formique, acétique et azotique peut être faite sur la sol. prim. (p. 142). — Si la liq. prim. précipite en bleu les sels de proto ou de peroxyde de fer, on devra distiller un vol. notable, pour mettre en liberté l'ac. cyanhydrique.

ACIDES MINÉRAUX FORMANT DES SELS TERREUX INSOLUBLES

Ajouter à une p. de la liq. prim. *HCl dilué et BaCl²* (ou s'il y a *Ag, Pb, ou Hg* au min. de l'*ac. azotique dilué* et de l'*azotate de Ba*) Pr. complètement insoluble. (L'*ac. silicique* peut donner un pr. gélatifluorures) mais après l'addition de l'*acétate alcalin*..... Sulfate

Ajouter à une autre p. *HCl*, un *sel de chaux* et de l'*acétate de Na*. La liq. ne précipite pas par l'addition du sel de chaux (sulfates, fluorures), mais après l'addition de l'*acétate alcalin* Oxalate

Chauffer légèrement 2 ou 3 gttes de la liq. prim. avec du *molybdate d'amm.* — Pr. jaune. (On se trouve en l'absence de mat. organiques et d'*ac. arsénique*) , Phosphate

Sur une autre p. on recherche l'*ac. silicique* par l'évaporation à sec, en présence de *HCl (résidu de silice insoluble)*, ou par la production de *fluorure de silicium* avec *CaF²* précipité et de l'*ac. sulfurique* dans un treuset de platine (p. 158)..... Silicate

Sur une autre p. on cherche l'*ac. fluorhydrique* par la production de *fluorure de silicium* avec de la *silice* ou un *silicate* et de l'*ac. sulfurique* (p. 160)..... Fluorure

On obtient à la fois, la réaction de l'*ac. silicique* et de l'*acide fluorhydrique* Hydrofluosilicate

Evaporer à sec une p. ; ajouter au résidu de l'*ac. sulfurique* et de l'*alcool méthylique* et enflammer. — *Flamme verte*. (On est en l'absence du cuivre,) Borate

HYDRACIDES ET ACIDES OXYGENES DE CHLORE

La liq. prim. donne avec l'*azotate d'argent* (1), après addition d'*ac. azotique*, un pr. } *Blanc.* — Une gtte d'*eau de chlore*, agitée avec la liq. prim. ne met pas d'*I*, ni de *Br* en liberté et ne colore pas le *CS²*. } Chlorure
Jaune. — Une gtte d'*eau brun* de chlore colore *CS²* en violet } Bromure
Iodure

La liq. prim. ne précipite ni les sels de *Ba* ni les sels d'*Ag*. mais, après évaporation et calcination, elle donne un résidu qui, repris par l'eau et additionné d'*ac. azotique*, précipite en blanc par l'*azotate d'Ag*. } La liq. prim. est colorée en jaune par l'*ac. sulfurique concentrée* Chlorate
Elle n'est pas colorée Perchlorate

(1) Si l'on avait un *sulfure*, un *cyanure*, un *ferro* ou *ferricyanure*, ces sels précipitent l'*azotate d'Ag* ; mais ces acides auraient déjà été caractérisés.

ACIDES FORMÉS PAR LES OXYDES DES MÉTAUX DÉJÀ CARACTÉRISÉS DANS LA RECHERCHE DES BASES

La liq. prim. acidulée a donné par *H²S* du *sulfure d'As* pur ou mélangé de soufre. } immédiatement Arséniate
lentement et à chaud. } Arsénite

On a trouvé du *chrome* et la liq. prim. est colorée en jaune ou orangé et précipite en jaune les sels de *Pb*, après addition d'*ac. acétique* Chromate

On a trouvé du *manganèse* et la liq. prim. est colorée. } en vert Manganate
en rouge Permanganate

On a trouvé de l'*étain au maximum*, ou de l'*antimoine*, de l'*aluminium*, du *zinc*, et, en même temps, une base alcaline. La liqueur primitive n'est pas acide et est généralement alcaline. } Stannate
Antimoniate
Aluminate
Zincate

ACIDES TARTRIQUE ET CITRIQUE

On recherchera ces acides si le sel à analyser, ou sa solution, donne des produits carbonisables par calcination.

Les acides tartrique et citrique formant avec un assez grand nombre de métaux des sels peu solubles, mais non absolument insolubles, ou qui se dissolvent facilement en présence d'un excès d'acide, nous nous occuperons, en même temps, pour la recherche de l'acide dans un sel isolé, des sels solubles et des sels insolubles.

1° *Le métal du sel est précipitable par H²S* (tous les métaux excepté le chrome, l'alumine, le manganèse, les métaux terreux et alcalins). — On mettra en liberté les acides en traitant par H²S, sans addition d'acide minéral, la sol. aqueuse des sels solubles, ou le sel mis en suspension dans l'eau, s'il est insoluble ou peu soluble. Dans ce dernier cas, il devra être finement pulvérisé, s'il n'est pas à l'état de précipité, et l'on devra prolonger assez longtemps l'action de H²S. Une p. de la liq. filtrée est ensuite concentrée par évaporation et on y recherche l'*ac. tartrique* par addition d'une sol. concentrée de KCl ou de KBr, qui détermine, dans le cas d'un tartrate, surtout après agitation, un pr. de crème de tartre. — On pourra aussi rechercher cet acide sur une autre p., avec la *résorcine* et l'*ac. sulfurique* (p. 179).

Sur une autre p. de la liq. traitée par H²S et débarrassée par ébullition de l'excès de ce gaz on recherche l'*ac. citrique* par le *procédé Denigès* (p. 182).

2° *Le métal n'est pas précipitable par H²S.*

Si le sel est soluble et n'est pas un sel de potassium, on recherchera l'*ac. tartrique* par la production de *crème de tartre*, sur une p. de la sol. concentrée, additionnée d'un peu d'*ac. acétique*, et de KCl ou KBr, ou par la *résorcine* et l'*ac. sulfurique*.

Dans le cas d'un sel de potassium, on pourra de même rechercher l'*ac. tartrique* par la *résorcine* et l'*ac. sulfurique*, ou en formant un pr. de *crème de tartre*, par simple addition d'*ac. acétique*, s'il s'agit d'un tartrate neutre. Si le sel est de la *crème de tartre* elle-même, on constatera que la solubilité augmente par addition d'un peu de *potasse* et que le bitartrate se reprécipite par addition d'*acide acétique*.

Enfin, s'il s'agit d'un sel insoluble, on le fera chauffer avec un petit excès d'*ac. sulfurique* étendu, versé gtte à gtte, et en agitant jusqu'à ce qu'une gtte d'*orangé n° 3* introduite dans le mélange soit colorée en rouge vif, mais sans en ajouter un excès. S'il se forme un pr. on le sépare par filtration et l'on recherche l'*ac. tartrique* sur une p. de la liq. acide, après concentration suffisante, par addition d'une sol. concentrée de KBr. Si l'*ac. sulfurique* n'a pas été ajouté en trop grand excès il se forme un pr. de *crème de tartre*. Si le pr. ne se produit pas au bout de quelque temps et en agitant, ajouter un peu d'*acétate de Na* jusqu'à ce que la mat. colorante introduite passe du rouge au jaune, mais en évitant un excès, la *crème de tartre* étant soluble dans les *acétates alcalins*.

On pourra aussi rechercher l'*ac. tartrique*, sur une partie du sel insoluble, directement par la *résorcine* et l'*ac. sulfurique*.

— L'*ac. citrique* pourra être recherché directement par le *procédé Denigès* sur le sel insoluble dissous dans de l'*ac. sulfurique* étendu. — Si le métal du sel forme avec l'*ac. sulfurique* un sel insoluble, on séparera, au préalable, le sulfate par filtration.

CHAPITRE XV

CARACTERES DES PRINCIPAUX ACIDES

Nous allons passer en revue les caractères des acides qui figurent dans le tableau précédent en y joignant, ainsi que nous l'avons fait pour les métaux, quelques autres réactions qui pourront servir de vérifications, ou auxquelles nous aurons recours dans le cas des mélanges de sels. Nous suivrons, du reste, l'ordre suivant lequel ces acides sont rangés dans ce tableau.

85. CARBONATES. -- Traités par un acide, ils dégagent du gaz carbonique qui trouble l'*eau de chaux* avec production de carbonate de chaux ; ce dernier peut se redissoudre dans un excès d'acide carbonique. On peut substituer l'*eau de baryte* à l'eau de chaux, excepté en présence des sulfites, car l'acide sulfureux précipite cette dernière, tandis qu'il ne trouble pas l'eau de chaux. -- Les *sels de magnésie* ne sont pas précipités par les bicarbonates alcalins, ce qui permet de distinguer ces derniers des carbonates neutres.

86. SULFURES. -- Traités par un *acide*, ils dégagent de l'hydrogène sulfuré, reconnaissable à son odeur et à son action sur les *sels de plomb*, qu'il noircit avec production de sulfure. -- Les dissolutions, même très étendues, d'acide sulfhydrique ou de sulfures, additionnées de *soude* et de *nitroprussiate de soude* sont colorées en violet.

87. AZOTITES. -- Traités par l'acide sulfurique, ils laissent

dégager des vapeurs nitreuses. -- Les azotites donnent une réaction analogue à celle des azotates, avec une solution de *diphénylamine* (même lorsque le réactif est étendu d'une quantité d'eau suffisante pour qu'il ne donne aucune coloration avec les azotates), ou avec une solution de *phénol* dans l'*acide sulfurique* (95) ; si dans ce dernier réactif on remplace l'*acide sulfurique* par l'*acide acétique*, on obtient ainsi une coloration en présence des azotites, tandis que les azotates sont sans action. -- Chauffés avec une solution acide de *métaphénylène diamine*, ils donnent une coloration variant du jaune clair au jaune brun, suivant la concentration (Griess). Cette réaction qui est due à la formation d'une matière colorante désignée sous le nom de *brun Bismarck* n'est pas produite par les azotates. On opère de la façon suivante : on introduit dans un tube à essai 4 ou 5cc d'*acide sulfurique* dilué au 1/10°), quelques gouttes d'une solution à 2 p. 100 de *Métaphénylène diamine* dans l'*ammoniaque* diluée de son volume d'eau (cette solution a été, au préalable, décolorée par l'agitation avec du noir animal), puis quelques gouttes de la liqueur à examiner et l'on chauffe au bain-marie.

Si la liqueur ne contient que des traces d'azotites, comme dans le cas de certaines eaux potables, on ajoute non quelques gouttes, mais 50 à 100cc.

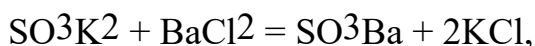
Les hypochlorites, les hypobromites, le chlore et le brome libres donnent une coloration semblable avec ce réactif:

-- Une solution d'azotite traitée par l'*acétate d'aniline*, à l'ébullition, donne une coloration jaune orangé qui devient rouge par l'addition de quelques gouttes d'*acide chlorhydrique* (Denigès). On prépare le réactif en dissolvant 2cc d'aniline pure dans 40cc d'*acide acétique* cristallisable et complétant le volume de 100cc avec de l'eau distillée. On chauffe à l'ébullition pour décolorer, si cela est nécessaire. On introduit 4 à 5cc de ce réactif dans un tube à essai, quelques gouttes de la solution à examiner et l'on chauffe à l'ébullition. Le liquide devient

jaune. Si l'on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, la coloration passe en rouge. Avant de faire cette réaction, on doit s'assurer que la liqueur à examiner n'est pas acide.

Une réaction semblable est encore donnée par les hypochlorites, les hypobromites, le chlore et le brome.

88. SULFITES. -- *L'acide sulfurique* met en liberté, dans les solutions des sulfites, de l'acide sulfureux reconnaissable à son odeur, et qui reste dissous. Si l'on distille quelques gouttes de la liqueur, la portion distillée a l'odeur de l'acide sulfureux, et décolore l'*iodure de potassium ioduré* avec production d'acide sulfurique que l'on peut caractériser par du *chlorure de baryum* ; il se forme un précipité de sulfate de baryte insoluble dans l'acide chlorhydrique. -- L'action du *chlorure de baryum*, sur les sulfites alcalins est digne de remarque, et nous aurons l'occasion de l'appliquer dans l'analyse des mélanges de sels. Le sulfite neutre de potasse SO_3K_2 a une réaction alcaline sur le papier de tournesol ; traité par le chlorure de baryum, il donne du sulfite neutre de baryte insoluble, qui se précipite. et du chlorure de potassium :



de sorte que la liqueur dévient neutre au tournesol. Si l'on traite, au contraire, par le chlorure de baryum du bisulfite de potasse SO_3KH , il se formera le même sulfite neutre qui se précipitera, du chlorure de potassium, et la moitié de l'acide sulfureux sera mise en liberté :



de sorte que la liqueur, ramenée d'abord à être à peine acide au tournesol par l'addition d'une quantité convenable de potasse, devient nettement acide et a une odeur marquée d'acide sulfureux. Ce dernier, du reste, pourra être entraîné par distillation de quelques gouttes de liquide et caractérisé

comme plus haut. Cette réaction permet donc de mettre en liberté une partie de l'acide sulfureux d'un sulfite, à l'aide d'un sel neutre, le chlorure de baryum, et peut être appliquée à la détermination des sulfites en présence des hyposulfites qui sont décomposés par les acides, avec production d'acide sulfureux et de soufre.

89. HYPOSULFITES. -- Les *acides* mettent en liberté du soufre, et il se produit de l'acide sulfureux. Le précipité de soufre, lavé et chauffé avec de l'azotate de potasse donne du sulfate reconnaissable par un *sel de baryte*. -- Lorsque les hyposulfites sont en présence de sulfites, on peut acidifier légèrement la liqueur, sans qu'il se produise un dépôt de soufre, du moins dans les premiers moments ; en effet, si la réaction de la liqueur sur le tournesol est faiblement acide, l'acidité sera due à l'acide sulfureux et celui-ci ne précipite pas de soufre, du moins au début, avec les hyposulfites. -- Les hyposulfites décolorent les *solutions d'iode* en se transformant en tétrathionates qui ne précipitent pas les sels de baryte.

90. CYANURES: -- Les *acides* mettent en liberté de l'acide cyanhydrique, d'une odeur caractéristique. -- Si l'on distille la liqueur, l'acide cyanhydrique pourra être retrouvé dans les premières gouttes condensées, et caractérisé par la formation du *bleu de Prusse*. -- Voici comment on peut produire cette réaction qui permet de caractériser l'acide cyanhydrique libre ou combiné. à l'état de cyanure alcalin : on ajoute à la liqueur quelques gouttes de *sulfate de protoxyde de fer* et de *perchlorure de fer*, puis un excès de *potasse* ; on ajoute ensuite un excès d'*acide chlorhydrique* qui dissout les oxydes de fer précipités en excès ; il se produit un précipité bleu, ou une coloration bleue, si la proportion d'acide cyanhydrique est peu considérable. Pour rechercher ainsi des traces d'ac. cyanhydrique, on ne doit employer qu'une goutte des solutions diluées de proto

et de persel de fer, afin d'éviter la coloration qui serait due à l'excès de ces derniers. -- Une solution de cyanure alcalin chauffée avec du soufre se transforme en *sulfocyanate*. On peut obtenir très facilement cette transformation en introduisant le soufre à l'état de sulfure d'ammonium sulfuré. Il suffit d'ajouter à une goutte d'une dissolution du cyanure alcalin une goutte de sulfure d'ammonium jaune, d'évaporer à siccité à une température peu élevée. Le résidu repris par l'eau, acidulé par un peu d'acide chlorhydrique pour décomposer le sulfure d'ammonium restant, et additionné d'une goutte de chlorure ferrique dilué, donne la coloration rouge du *sulfocyanate ferrique*. -- L'acide cyanhydrique et les cyanures alcalins donnent, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc, insoluble dans l'acide azotique étendu, et qui se décompose par la calcination, en laissant un résidu d'argent métallique.

91. Les *ferro* et *ferricyanures* sont décomposés à chaud par les *acides concentrés*, en donnant, comme les cyanures alcalins, de l'acide cyanhydrique qui pourra être caractérisé comme précédemment. -- Les ferrocyanures donnent en outre, avec les *sels de peroxyde de fer*, un précipité de bleu de Prusse. -- Les ferricyanures ne donnent pas avec ces sels de précipité, mais seulement une coloration brune. -- Avec les *sels de protoxyde*, ces derniers donnent un précipité bleu semblable au bleu de Prusse, tandis que les ferrocyanures donnent un précipité blanc bleuâtre, bleuisant rapidement au contact de l'air.

92. Enfin, le *cyanure de mercure* n'abandonne pas son acide cyanhydrique sous l'action des acides. Pour l'isoler, il faut avoir recours à l'acide sulfhydrique qui donne un précipité de sulfure de mercure, en mettant en liberté l'acide cyanhydrique, que l'on pourra caractériser comme plus haut.

93. FORMIATES. -- Les formiates étant traités par un *acide*

minéral étendu d'eau, l'acide formique sera mis en liberté et sera entraîné par la distillation. -- Les solutions des formiates alcalins, ou de l'acide formique neutralisé par un alcali ou par les carbonates terreux, étant additionnées d'une goutte de *perchlorure de fer*, sont colorées en rouge brun foncé, et la liqueur portée à l'ébullition se trouble en produisant un précipité ocreux de sel basique ; si le perchlorure de fer n'est pas en excès, la liqueur se décolore complètement. Ces réactions sont empêchées par la présence de matières organiques telles que l'acide tartrique et les sucres. -- L'acide formique neutralisé par un alcali ou par un carbonate terreux, ou les solutions d'un formiate alcalin ou terreux, réduisent à l'ébullition le *nitrate d'argent* avec production d'un précipité noir d'argent. Si les solutions ne sont pas trop étendues, il se produit d'abord à froid un précipité blanc de formiate d'argent qui noircit ensuite en se réduisant à chaud. La réduction est empêchée par un excès d'ammoniaque ou par la présence des cyanures alcalins. -- La solution d'un formiate étant évaporée à sec au bain-marie, et chauffée avec de l'*acide sulfurique* et de l'*alcool*, il se produit de l'éther formique qui a une odeur de rhum très caractéristique. -- L'acide formique est oxydé par l'*acide azotique*, avec production d'acide carbonique, de vapeurs nitreuses et d'oxydes d'azote.

94. ACETATES. -- Même action des *acides* et même réaction avec le *perchlorure de fer*. -- Les acétates alcalins ne réduisent pas l'*azotate d'argent*. -- Leurs solutions étant évaporées à sec et chauffées avec de l'*acide sulfurique* et de l'*alcool*, il se produit de l'éther acétique, très reconnaissable à son odeur. -- Si l'on chauffe un acétate alcalin desséché avec de l'*anhydride arsénieux*, ou si l'on ajoute de l'anhydride arsénieux à la solution d'un acétate alcalin et que l'on chauffe après évaporation, il se produit des vapeurs de *cacodyte* et d'*oxyde de cacodyte*, d'une odeur fétide alliacée, qui s'enflamment spontanément à l'air, si

l'on opère sur une assez grande quantité, avec production d'acide arsénieux. Cet essai, qu'il est bon de ne faire que sur une petite portion, à cause de la toxicité des vapeurs, n'est pas caractéristique, car si l'acide formique ne donne pas cette réaction, on peut obtenir, au contraire, une réaction semblable avec d'autres acides organiques, notamment avec les acides gras supérieurs (acide butyrique et valérianique).

95. AZOTATES. -- L'acide azotique ou les azotates en solution additionnés d'*acide sulfurique*, et traités par de la *tour-nure de cuivre*, donnent un dégagement de bioxyde d'azote qui se transforme au contact de l'air en vapeurs rouges d'acide hypoazotique ; cette production d'acide hypoazotique se manifeste surtout en faisant la réaction dans un tube à essai, et regardant dans l'intérieur du tube, dans le sens de sa longueur. -- La réaction suivante permet de reconnaître des traces d'acide azotique dans une liqueur : on mélange cette dernière avec son volume d'*acide sulfurique concentré*, et, sur le mélange refroidi, on fait couler, en versant doucement sur les parois du verre et en ayant soin de ne pas mélanger les deux couches, une solution saturée de *sulfate de protoxyde de fer* ; il se produit sur la couche de séparation une coloration pourpre, qui devient ensuite brune ou rougeâtre. Cette réaction est commune aux azotites. -- Une réaction encore plus sensible de l'acide azotique est fondée sur la production de dérivés nitrés du *phénol* ; on emploie comme réactif une solution de phénol pur dans l'acide sulfurique pur monohydraté, dans la proportion :

Phénol	3 grammes
Acide sulfurique .	37 --

On évapore à sec, au bain-marie, la solution pouvant contenir un azotate ; si l'acide azotique peut être à l'état libre, on a soin d'ajouter au préalable de l'ammoniaque en excès ; on

laisse refroidir et l'on ajoute au résidu deux ou trois gouttes du réactif sulfo-phénique; en ayant soin de le promener avec un agitateur sur toute la paroi de la capsule ; on ajoute quelques gouttes d'eau distillée, puis un excès d'ammoniaque on obtient ainsi une solution jaune dont la coloration est encore très nette avec des quantités d'acide azotique correspondant quelques centièmes de milligramme. On peut ainsi caractériser et même doser (colorimétriquement) les azotates en dissolution dans l'eau ordinaire. Mais ce procédé est d'une sensibilité trop grande pour pouvoir être appliqué en général à la recherche de l'acide azotique dans l'analyse des sels.

-- Il en est de même du procédé fondé sur l'emploi de la *diphénylamine*, qui a été également utilisé pour doser colorimétriquement des traces d'acide azotique. On emploie une solution de 0 gr, 2 de diphénylamine dans 500^{ee} d'acide sulfurique pur et l'on ajoute 1^{ee} de la liqueur à essayer à 5^{ee} de réactif. Il se produit ainsi une coloration bleue, déjà très manifeste dans l'eau ordinaire, sans évaporation préalable.

Si la liqueur contient une quantité notable d'acide azotique, on la dilue avant de faire cet essai.

Cette réaction ne se produit pas avec le réactif dilué et doit être attribuée aux produits nitreux qui se forment progressivement, par l'action de l'acide sulfurique concentré.

-- On peut rechercher les *azotates*, en présence des *azotites*, en détruisant les azotites au moyen d'une solution d'urée dans l'acide acétique, que les azotites décomposent avec dégagement d'azote et caractérisant les azotates par le réactif sulfo-phénique.

On peut aussi les rechercher de la manière suivante :

Dans un tube à essai, on introduit 1^{cc} environ de la solution à examiner ; puis on fait écouler doucement sur la paroi, en évitant de mélanger les deux couches de liquide, 1^{cc} d'une solution de 5gr de *paratoluidine* dans 25^{cc} d'acide sulfurique, puis 1^{cc} d'acide sulfurique concentré. Au bout de quelques

instants, il se développe à la zone de séparation des deux couches une coloration bleu violacé. Cette coloration est encore nette dans une liqueur renfermant 1/1000e d'acide azotique, mais elle n'est plus sensible avec des solutions très diluées, comme dans le cas d'une eau potable.

96. SULFATES. -- L'acide sulfurique et les sulfates donnent avec les *sels de baryte* ou l'*eau de baryte* un précipité blanc insoluble dans l'*acide chlorhydrique*. Nous avons vu que dans cet essai, il est indispensable de diluer les liqueurs, sinon on serait exposé à commettre des erreurs dues à l'insolubilité des sels de baryte dans l'acide chlorhydrique concentré, et à prendre pour du sulfate de baryte le sel de baryte précipité par l'acide chlorhydrique. -- Bouilli avec une solution d'un *carbonate alcalin*, le sulfate de baryte se transforme en carbonate de baryte et la liqueur filtrée précipite par le chlorure de baryum, après sursaturation par l'acide chlorhydrique.

97. OXALATES. -- Précipité par les *sels de baryte*, soluble dans l'acide chlorhydrique. Ce précipité n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau et se dissout notablement dans les *sels ammoniacaux*. -- Les *sels de chaux* donnent avec les oxalates alcalins un précipité d'oxalate de chaux insoluble dans l'*acide acétique* et dans les *sels ammoniacaux*. La précipitation peut se faire partiellement dans une liqueur faiblement acidulée par un acide minéral. Le précipité est très tenu et ne se produit que très lentement, dans les liqueurs peu concentrées ; en présence d'un acide libre minéral, la réaction pourra être effectuée après neutralisation par un alcali et addition d'acide acétique, ou simplement après addition à la liqueur d'*acétate de soude*. En présence des acides tels que l'acide sulfurique, fluorhydrique, etc., qui peuvent donner des précipités insolubles, non seulement dans l'acide acétique, mais aussi dans les acides minéraux, on ajoutera un excès de chlorure de calcium dans la liqueur nettement acidulée

par l'acide chlorhydrique, puis, dans la liqueur séparée par filtration du précipité formé, de l'acétate de soude. Cette formation d'un précipité insoluble dans l'acide acétique ne permet de caractériser l'acide oxalique qu'en l'absence de l'acide phosphorique, qui peut donner avec le fer et même avec l'alumine un précipité également insoluble dans cet acide (1). D'autre part, un certain nombre de sels métalliques retardent, ou même empêchent complètement la précipitation de l'oxalate de chaux.

C'est ainsi, pour nous borner aux métaux qui restent dans la liqueur après le traitement par l'hydrogène sulfuré, que les sels de chaux ne précipitent pas les oxalates en présence d'une quantité pas très considérable de sels ferriques, de sels d'alumine, de zinc, de cobalt, de nickel ; cette précipitation est aussi retardée ou rendue incomplète par les sels de chrome, de magnésie et de manganèse. L'influence de ces sels est due probablement à la formation de sels doubles.

Nous avons vu (p. 137) que la transformation préalable des sels métalliques en sels sodiques, telle qu'on la pratique généralement dans la recherche des acides, ne permet pas souvent de séparer l'acide oxalique des bases dont la présence est, dans un sens ou dans un autre, une cause d'erreur dans la recherche de l'acide oxalique. Lorsque la recherche de l'acide oxalique, faite en l'absence de l'acide phosphorique aura donné un résultat négatif, ou lorsqu'on se trouvera en présence de l'acide phosphorique, on peut rechercher l'acide oxalique en éliminant les métaux et les terres de la manière suivante : la liqueur est additionnée d'un assez grand volume d'une solution de carbonate de soude, puis d'un excès de sulfhydrate d'ammoniaque ou de sulfure de sodium. On fait bouillir dans une capsule de porcelaine la liqueur avec le précipité, jusqu'à ce que le volume ait été fortement réduit par évaporation et l'on filtre.

1 Le chromate de baryte est également insoluble dans l'acide acétique ; mais cette cause d'erreur sers évitée, si l'on recherche l'acide oxalique sur la liqueur obtenue après le traitement par H_2S .

Les métaux et les terres sont ainsi séparées à l'état de carbonates et de sulfures, et l'acide oxalique passe dans la liqueur à l'état d'oxalate alcalin. On ajoute un excès d'acide chlorhydrique et l'on porte à l'ébullition pour agglomérer le soufre. Dans la dernière liqueur filtrée, on cherche l'acide oxalique par le chlorure de calcium et l'acétate de soude, comme plus haut.

Le précipité d'*oxalate de chaux*, chauffé sur une lame de platine, se décompose sans noircir, en produisant du carbonate, puis de la chaux alcaline au tournesol. -- Chauffé avec de l'*acide sulfurique* dans un tube à essai, l'acide oxalique ou un oxalate se décompose en donnant lieu à un dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, et ce dernier peut être enflammé en donnant une flamme bleue. -- Si l'on chauffe de l'acide oxalique ou un oxalate avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique, étendus d'eau, en présence d'une petite quantité d'un sel de *manganèse*, il se produit une effervescence due à un dégagement d'acide carbonique. S'il y avait des carbonates mélangés aux oxalates, on les décomposerait d'abord par un acide. Cette réaction n'est pas caractéristique de l'acide oxalique ; mais elle peut être utile pour voir, par un essai préalable, si cet acide peut exister en quantité notable dans un mélange. Elle peut surtout servir à l'élimination de l'acide oxalique.

98. PHOSPHATES. -- Nous ne parlerons ici que des *orthophosphates*. L'acide *orthophosphorique* se transforme par calcination en acide *pyrophosphorique*, puis en acide *métaphosphorique*. Une action plus prolongée de la chaleur volatilise ce dernier. Les acides pyro et métaphosphorique se transforment en acide orthophosphorique, par l'action de l'eau, lentement à froid, très rapidement à l'ébullition. Les pyro et métaphosphates sont transformés en orthophosphates par ébullition avec les acides tels que l'acide sulfurique. Cette transformation est très rapide pour les sels des métaux qui forment des sels insolubles avec

l'acide employé ; elle ne se produit que lentement avec les autres que l'on peut plus facilement transformer en orthophosphates, par voie sèche, en les fondant avec 5 à 6 p. de carbonates alcalins. Les pyrophosphates et les métaphosphates se forment par la calcination des sels bimétalliques ou monométalliques, de l'acide orthophosphorique ou d'orthophosphates ammoniacaux simples ou mixtes.

Précipité par les *sels de chaux* ou de *baryte*, soluble dans l'*acide chlorhydrique* et dans l'*acide acétique*. -- Le *nitrate d'argent* donne un précipité jaune de phosphate triargentrique (les pyro et métaphosphates donnent un précipité blanc). Le phosphate d'argent est facilement soluble dans l'acide azotique, l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. -- Précipité blanc jaunâtre par le *perchlorure de fer*, insoluble dans l'acide acétique (pouvant être obtenu en présence d'un acide libre par l'addition de l'acétate de soude) ; le phosphate de fer est assez soluble dans les sels de peroxyde de fer ; aussi ne doit-on verser qu'une goutte de perchlorure de fer ; pour la même raison, on doit, pour rechercher par cette réaction l'acide phosphorique en présence de grandes quantités de peroxyde de fer, commencer par réduire ce dernier. Cette réaction est commune aux phosphates et aux arséniates. -- Précipité jaune par le *molybdate d'ammoniaque* ; la liqueur qui surnage le précipité est incolore. Ce réactif doit être employé en grand excès ; on devra donc, pour obtenir une précipitation nette et complète, en verser plusieurs centimètres cubes sur quelques gouttes seulement de la liqueur dans laquelle on veut rechercher l'acide phosphorique ; certaines substances organiques, l'acide tartrique, par exemple, empêchent la précipitation. A froid, le molybdate d'ammoniaque ne donne aucun précipité avec les acides pyro et métaphosphorique. A chaud, ces acides passent à l'état d'acide orthophosphorique qui donne le précipité jaune de phosphate ammoniaco-molybdique. -- Les phosphates additionnés d'un *sel ammoniacal* et d'*ammoniaque* donnent avec les sels de *magnésie* un précipité de phosphate ammoniaco-

magnésien, soluble dans les acides minéraux et dans l'acide acétique.

99. SILICATES. -- Si l'on évapore à sec les solutions de silicates alcalins additionnées d'un excès d'*acide chlorhydrique*, et si l'on reprend le résidu par l'eau, la silice reste sous la forme d'une poudre insoluble, hydratée ou non, suivant que l'on a porté la température à 100°, ou au-dessus. -- Les silicates alcalins en solution donnent avec les *sels de chaux* et de *baryte* un précipité blanc gélatineux, insoluble dans l'acide chlorhydrique faible, soluble en grande partie dans l'acide chlorhydrique concentré. Quand on fait bouillir le précipité de silicate terreux avec une solution concentrée d'un *carbonate alcalin*, la terre passe à l'état de carbonate insoluble et la silice à l'état de silicate alcalin soluble. La liqueur additionnée d'un excès d'*acide chlorhydrique* laisse, après évaporation, un résidu de silice insoluble dans les acides. La silice naturelle et les *silicates naturels* donnent de même des silicates alcalins solubles, lorsqu'on les fond avec du *carbonate de potasse* et de *soude* dans un creuset de platine ; en reprenant le produit par l'eau, on dissout la silice et les oxydes auxquels elle était combinée se dissolvent en même temps ou restent insolubles, suivant leur nature.

-- Le procédé le plus sensible pour caractériser la silice est fondé sur la production du *fluorure de silicium* et sur la décomposition de ce dernier par l'eau, avec mise en liberté de *silice hydratée* et l'on peut, en opérant de la manière suivante, déceler très nettement la présence de quantités de silice inférieures à un demi-milligramme :

S'il s'agit d'une solution, on commence par l'acidifier légèrement avec l'acide chlorhydrique, si elle est alcaline, afin de pouvoir l'évaporer sans attaquer les vases et dissoudre de la silice. L'excès d'acide est ensuite neutralisé par un peu de carbonate de chaux, dont il est inutile de séparer l'excès. On neutralise de même la liqueur, si elle est primitivement acide.

On ajoute un peu de chlorure de calcium, si l'on n'a pas eu à ajouter de carbonate de chaux, et l'on évapore à sec, en terminant l'évaporation par une légère calcination. Le résidu est lavé à l'eau acidulée pour enlever les chlorures et les carbonates. On le dessèche enfin par calcination dans un creuset de platine et on le mélange dans le creuset avec un peu de *fluorure de calcium précipité* (le fluorure naturel, attaqué trop lentement par l'acide sulfurique, donne des résultats beaucoup moins précis). On termine l'essai comme pour la recherche des fluorures (p. 161). La production de l'anneau de silice est d'autant plus nette que la silice est en excès par rapport au fluorure ; on peut cependant opérer avec un excès de fluorure, mais à la condition qu'il ne soit pas trop considérable ; comme 1 à 2 milligrammes de fluorure de calcium précipité suffisent pour former en présence d'un excès de silice un anneau extrêmement marqué, il sera bon de ne pas trop dépasser cette quantité, dans la recherche de la silice, et même de la diminuer, s'il s'agit de n'en caractériser que des traces.

On peut de même rechercher l'acide silicique dans la silice et dans les silicates naturels. On opérera sur le produit finement pulvérisé et lavé avec de l'eau acidulée, pour enlever les carbonates et les sels solubles tels que les chlorures. La production de l'anneau de silice est plus lente qu'avec le silicate de chaux artificiel, mais se fait nettement cependant, si l'on n'emploie qu'une petite quantité de fluorure de calcium précipité, en présence d'une assez grande quantité du produit essayé. On peut du reste transformer les silicates naturels en silicates alcalins solubles et opérer comme dans le cas précédent.

On doit vérifier avec soin, par un essai à blanc, l'absence de la silice dans le fluorure de calcium employé.

100. FLUORURES. -- Précipité par les *sels de chaux* et de *baryte*, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, assez

soluble dans les sels *ammoniacaux*. Le sel d'argent est soluble dans l'eau. -- Si l'on introduit dans un creuset de platine un fluorure finement pulvérisé, qu'on l'humecte avec de l'*acide sulfurique concentré* et que l'on recouvre le creuset avec une lame de verre, on constate que le verre est corrodé, au bout d'un certain temps, par l'acide fluorhydrique mis en liberté sur la surface du cercle correspondant à l'ouverture du creuset. Cette attaque du verre est encore nettement manifeste, au bout d'une demi-heure, avec 1 à 2 milligrammes de fluorure de calcium précipité, et, après une heure, avec le même poids de fluorure naturel. Si le fluorure est mélangé avec de la silice ou avec un silicate, il ne se produit pas d'acide fluorhydrique, mais du fluorure de silicium qui ne dépolit pas le verre et n'y laisse une trace de silice hydratée que s'il est humide. -- La réaction fondée sur la production du *fluorure de silicium* et sur la décomposition de ce dernier par l'eau, avec mise en liberté de *silice hydratée* est beaucoup plus rapide et plus précise. On peut opérer sur un fluorure insoluble artificiel, après l'avoir débarrassé, s'il y a lieu, par un lavage à l'eau acidulée, des carbonates et des sels solubles tels que les chlorures, et même avec un fluorure naturel, tel que le fluorure de calcium naturel ; mais ce dernier est attaqué moins rapidement par l'acide sulfurique et il est préférable de le transformer en fluorure alcalin, de reprendre le produit par l'eau, et de reformer le fluorure de calcium, ainsi que nous allons le voir dans le cas d'une dissolution.

Pour rechercher l'acide fluorhydrique dans une dissolution contenant des fluorures, on obtiendra des résultats très précis en opérant ainsi qu'il suit : si la liqueur est acide, on la neutralise par un peu de carbonate de chaux, dont il est inutile d'enlever l'excès. Si l'on n'a pas eu à ajouter de carbonate de chaux, on y ajoute un peu de chlorure de calcium, puis on l'évapore à sec dans une capsule de porcelaine et on calcine. On reprend le résidu par l'eau, on le lave à l'eau acidulée pour

enlever l'excès de carbonate de chaux et les chlorures ; on le dessèche enfin par calcination dans un petit creuset de porcelaine. La matière est mélangée dans un creuset avec un excès de sable fin, ou mieux de *silice précipitée sèche* ou de *silicate de chaux artificiel* ; d'autre part, on fait tomber au milieu d'une petite lame de verre bien sèche une fraction de goutte d'eau, de manière à obtenir un cercle humide aussi petit que possible ; on verse sur le mélange dans le creuset quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et l'on retourne la lame de verre sur l'ouverture du creuset. Après quelques secondes, on voit se former un anneau de silice hydratée autour de la goutte d'eau, très opaque et très apparent. On obtient ainsi un résultat très net avec un demi-milligramme de fluorure de calcium artificiel. Après quelque temps, cet anneau devient moins visible, par suite de la dessiccation de la lame de verre, sous l'action de l'acide sulfurique.

101. BORATES. -- En solution peu étendue, ils donnent avec les *sels de chaux* et de *baryte* un précipité blanc soluble dans l'acide chlorhydrique. Ce précipité se dissout assez facilement par addition d'une quantité suffisante d'eau ; il est très soluble dans les dissolutions des *sels ammoniacaux*. -- En solution concentrée, ils précipitent par les *acides* ; cependant la solubilité de l'acide borique est assez grande, et une solution de borax saturée à froid n'est pas précipitée par l'acide chlorhydrique. -- L'acide borique colore en vert la *flamme de l'alcool*, et ce caractère permet de constater l'existence de très petites quantités de ce corps. Cette coloration, qui se développe surtout par l'agitation, doit être recherchée en l'absence de métaux pouvant communiquer à la flamme une teinte particulière et après addition d'un excès d'acide sulfurique concentré, si l'acide borique est à l'état de borate ; on doit aussi, s'il y a de l'acide chlorhydrique, libre ou combiné, l'éliminer, par évaporation en versant de l'acide sulfurique sur le résidu et évaporant de

nouveau : l'acide chlorhydrique, en effet, pourrait former de l'éther chlorhydrique qui brûle avec une flamme bordée de vert. -- Un essai analogue peut être fait par voie sèche, en chauffant la substance qui contient le borate, avec du *fluorure de calcium* et du *bisulfate de potasse*, sur une spirale de platine dans la flamme d'un bec Bunsen. Il se dégage du fluorure de bore qui colore la flamme en vert, mais cette coloration ne dure que quelques instants. -- On peut produire une coloration plus durable par le procédé suivant : la substance est mise dans le fond d'un tube à essai avec du *fluorure de calcium* et de l'*acide sulfurique* ; le tube est muni d'un bouchon à deux trous, dont l'un est traversé par un tube recourbé pénétrant jusque vers la partie inférieure, et par lequel on fait arriver de l'hydrogène purgé d'air ; on enflamme l'hydrogène au bout d'un tube étiré passant par le second trou du bouchon. Le fond du tube à essai étant plongé dans de l'eau tiède, il se dégage du fluorure de bore qui est entraîné par l'hydrogène et qui colore la flamme en vert. -- La coloration de la flamme par l'acide borique est beaucoup plus marquée avec l'*alcool méthylique* qu'avec l'alcool éthylique, et la substitution du premier au second permet de caractériser avec précision les traces les plus faibles d'acide borique. -- Dans cette recherche, la présence de divers corps (potasse, soude, chaux, etc.), peut masquer plus ou moins la coloration qui correspond à l'acide borique ou même donner un résultat erroné (cuivre). Ces causes d'erreur seront supprimées, si l'on opère ainsi qu'il suit : La liqueur est évaporée et la substance complètement incinérée, si elle contient des matières organiques ; on ajoute auparavant un peu de carbonate de soude, si elle ne renferme pas une assez grande quantité de bases fixes, afin qu'il ne puisse se produire des pertes par volatilisation. Le résidu qui ne doit correspondre qu'à une très petite quantité de matière est traité par 1cc d'acide sulfurique ; on lave le vase dans lequel on a fait l'incinération ou la calcination avec 3cc d'alcool

méthylque ajoutés en deux ou trois fois, en faisant tomber ces portions successives dans un petit ballon, que l'on bouche aussitôt en l'adaptant à un réfrigérant. On chauffe le mélange jusqu'à apparition des vapeurs blanches d'acide sulfurique, et l'on enflamme le liquide distillé, recueilli en évitant une évaporation partielle, après l'avoir transvasé dans une petite soucoupe. La flamme, surtout quand on l'observe en se plaçant devant un fond noir et en évitant une lumière trop intense, est déjà très nettement colorée en vert, principalement au début, par une quantité d'acide borique ne dépassant pas un dixième de milligramme, et même par une quantité inférieure (on doit éviter d'enflammer l'alcool avec un appareil en cuivre, tel qu'un bec Bunsen). -- Si l'on plonge dans une solution d'acide borique, ou dans une solution d'un borate faiblement acidulée, une bande de papier de *curcuma*, et qu'on la sèche ensuite à 100°, la portion plongée prend une teinte *rouge* assez caractéristique, qu'il ne faut pas confondre cependant avec la coloration plus ou moins brune que le papier de curcuma peut prendre, après dessiccation, en présence de l'acide chlorhydrique concentré ; la coloration due à l'acide borique vire au bleu ou au vert par l'action des alcalis ; l'acide chlorhydrique la ramène au rouge.

102. CHLORURES, BROMURES, IODURES. -- Pas de précipité par l'*azotate de baryte* ou l'*eau de baryte*. -- Avec l'*azotate d'argent*, on obtient un précipité insoluble dans l'acide azotique, blanc et très soluble dans l'*ammoniaque* dans le cas des chlorures, blanc jaunâtre et moins soluble dans l'*ammoniaque* dans le cas des bromures, jaune et à peu près insoluble dans le cas des iodures. Le *zinc* et l'*acide sulfurique* y régénèrent les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, avec mise en liberté d'argent métallique. -- L'acide chlorhydrique étant chauffé avec de l'*acide sulfurique* et du *bichromate de potasse*, il se produit des vapeurs orangées d'acide *chlorochromique*, qui peu-

vent être distinguées des vapeurs de brome parce que, lorsqu'on les dirige dans l'ammoniaque étendue, celle-ci est colorée en jaune par le chromate provenant de la décomposition de l'acide chlorochromique ; la réaction peut être faite dans un tube à essai ou dans un petit ballon muni d'un tube recourbé qui plonge dans un autre tube à essai contenant la solution d'ammoniaque (*voir plus bas*). -- L'eau de chlore déplace le brome dans les bromures et l'iode dans les iodures. Si l'on agite la liqueur avec du *sulfure de carbone*, ce dernier s'empare du brome et de l'iode, et forme une couche inférieure colorée en brun dans le premier cas, en violet dans le second. Dans cette réaction de l'eau de chlore sur les bromures et les iodures, il ne faut verser, du moins au début, l'eau de chlore que goutte à goutte, en agitant après chaque addition, car un excès de chlore formerait, avec le brome et l'iode d'abord mis en liberté, des chlorures de brome et d'iode incolores, et l'on pourrait ainsi laisser passer inaperçue la mise en liberté du brome et de l'iode. -- Le perchlorure de fer déplace l'iode des iodures alcalins ($\text{FeCl}_3 + \text{KI} = \text{FeCl}_2 + \text{KCl} + \text{I}$) ; il est sans action sur les bromures.

RECHERCHE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE EN PRESENCE DES AUTRES HYDRACIDES. -- La recherche de l'acide chlorhydrique par la production de l'acide chlorochromique présente une assez grande difficulté, lorsqu'on se trouve en présence d'une quantité notable des autres hydracides (bromhydrique et iodhydrique). Cette réaction n'est utilisable que lorsqu'il s'agit de caractériser des doses massives d'acide chlorhydrique. De plus, elle est d'une application assez dangereuse, de violentes explosions pouvant se produire en présence des iodures.

La méthode suivante donne, au contraire, des résultats très nets et présente une grande sensibilité. Elle est fondée sur la différence d'action des halogènes sur une solution acide d'*aniline* et d'*orthotoluidine*.

Avec l'aniline pure en solution acide, on obtient un précipité noir, si le chlore est en grande quantité, une teinte brune plus ou moins marquée, n'y en a que des traces. Le brome forme un produit de substitution insoluble, complètement lanc.

L'iode ne produit pas de réaction apparente.

Avec l'orthotoluidine pure, on obtient avec le chlore une coloration bleue devenant rouge violet à chaud, ou à froid au bout de quelque temps. Cette réaction est encore très nette avec une quantité de chlore inférieure à un dixième de milligramme. L'iode se comporte de même qu'avec l'aniline. Le brome forme, de même qu'avec cette dernière, un produit de substitution de couleur blanche.

En résumé, une solution acide d'orthotoluidine constitue un réactif extrêmement sensible du chlore, bien plus sensible qu'une solution acide d'aniline. Mais l'emploi de l'orthotoluidine seule présente un inconvénient. Le précipité bromé que l'on obtient avec le brome, ne reste pas absolument blanc, même en l'absence complète du chlore, contrairement à ce qui a lieu lorsque l'on fait usage de l'aniline. Il paraît se décomposer partiellement et se colore d'une manière sensible, surtout à chaud. Il est vrai que la liqueur séparée du précipité par filtration est à peu près incolore; cependant on peut encore observer une légère teinte. On voit donc que, si la substitution de l'orthotoluidine à l'aniline permet d'obtenir des colorations plus intenses avec une même quantité de chlore, elle peut, d'autre part, laisser quelque indécision dans l'esprit, lorsqu'il s'agit de rechercher des traces de chlore.

On peut facilement remédier à cet inconvénient en employant un réactif contenant à la fois de l'aniline et de l'orthotoluidine. Il ne se forme plus, dans ce cas, si le réactif est en excès, de toluidine bromée, mais de l'aniline bromée, stable et parfaitement blanche, en l'absence du chlore, et l'on n'observe jamais de coloration bleue ou rouge dans la liqueur. Ce mélange, d'autre part, permet de caractériser la présence de petites quan-

tités de chlore, d'une manière aussi précise qu'une solution acide d'orthotoluidine pure, le chlore oxydant cette dernière base avant d'attaquer l'aniline. On obtient donc une coloration bleue ou violette en présence d'une faible proportion de chlore, une coloration ou un précipité noir en présence d'une quantité notable, l'aniline étant elle-même oxydée à son tour.

La sensibilité du réactif dépend de l'acidité de la solution d'aniline. Une solution non acide ne donne pas de résultats ; une solution contenant une grande quantité d'un acide minéral ne se colore pas ou se décolore rapidement par l'échauffement. Il est préférable d'employer un acide organique, tel que l'acide acétique, avec lequel l'échauffement ne détermine pas la décoloration. La formule suivante donne de très bons résultats :

Solution aqueuse saturée d'aniline incolore . . .	400 cc
Solution aqueuse saturée d'orthotoluidine	20 --
Acide acétique cristallisable	30 --

Ce réactif peut se conserver, sans se colorer sensiblement dans des flacons jaunes.

L'essai peut être fait avec une très petite fraction de la liqueur à analyser. Cette liqueur est amenée par évaporation ou addition d'eau à un volume de 10 centimètres cubes, et introduite dans un ballon. On ajoute 5 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique et d'eau, puis 10 centimètres cubes d'une solution saturée de permanganate de potasse et l'on chauffe doucement, en dirigeant les gaz dans 3 à 5 centimètres cubes du réactif, contenus dans un tube à essai plongeant dans l'eau froide. en l'absence du brome et de l'iode, on obtient encore ainsi, avec un dixième de milligramme d'acide chlorhydrique, une coloration bleuâtre qui se transforme, lentement à froid et rapidement à chaud, en une coloration rosée plus manifeste. Quand la dose d'acide chlorhydrique augmente, on obtient, soit une coloration (très intense déjà pour 1 milligramme), soit des précipités noirs. Les phénomènes sont diffé-

rents quand on se trouve en présence des autres hydracides. Dans les proportions indiquées, l'iode est complètement oxydé et ne passe pas à la distillation ; le brome qui est entraîné, forme avec le réactif un précipité, et le chlore dégagé colore le réactif ainsi que le précipité bromé. Mais il se forme, en même temps, du chlorure de brome, lequel n'agit pas comme le chlore, et qui diminue considérablement la sensibilité de la réaction. Cependant, nous avons obtenu encore les résultats suivants :

Avec HI seul	Pas de réaction.
-- HBr seul	Précipité blanc, liqueur incolore.
-- 0,050 HI + 0,050 HBr + 0,050 HCl	Liqueur bleue très intense, puis violet foncé; précipité noir.
-- -- + 0,010 HCl	Liqueur et précipité bleus, puis rose intense.
-- -- + 0,003 HCl	Teinte bleuâtre, puis nettement rosée.
-- -- + 0,001 HCl	Teinte appréciable (rosée au bout de quelque temps).

La dernière coloration est très faible et l'on n'observe plus rien pour des dilutions plus grandes.

Ces résultats sont suffisants pour déceler la présence de l'acide chlorhydrique, en présence des autres hydracides, même en proportion assez faible. La différence des colorations obtenues permet facilement de distinguer si l'on a affaire à des quantités notables, ou seulement à de faibles proportions d'acide chlorhydrique.

L'application de ce procédé suppose l'absence de quantités notables d'acide cyanhydrique, de sels ammoniacaux ou de matières organiques, d'une part, de chlorates de l'autre, ces corps pouvant donner lieu à des erreurs en sens contraire. En leur présence on opérera ainsi qu'il est dit plus loin (p. 193 et 194).

-- Nous avons vu que la sensibilité du procédé, quoique

restant encore assez grande, est de beaucoup diminuée par la présence des bromures.

Il est facile de remédier à cet inconvénient et d'obtenir la même sensibilité que dans le cas de l'acide chlorhydrique seul.

RECHERCHE DES TRACES DE CHLORE. -- Les hydracides étant séparés par le nitrate d'argent, le précipité est lavé, puis entraîné dans un petit flacon dans lequel, après avoir décanté le liquide, on ajoute 10 cc d'eau et 1 cc d'ammoniaque pure. On agite quelques minutes, s'il s'agit de rechercher des quantités un peu notables d'acide chlorhydrique. Si, au contraire, on se propose d'en rechercher des traces très faibles, on laisse l'ammoniaque en contact avec le précipité, pendant quelques heures. A cette dilution, l'ammoniaque ne dissout que peu le bromure d'argent et pas du tout d'iodure. Au contraire, le chlorure d'argent se dissout en quantité très sensible (on totalité même, s'il y a très peu d'acide chlorhydrique), surtout si l'on a soin d'attendre un temps suffisant pour que le bromure, d'abord dissous, soit déplacé par le chlorure.

Il s'agit maintenant de régénérer l'acide chlorhydrique dans la liqueur ammoniacale. Nous avons constaté que le zinc et l'acide sulfurique, employés généralement dans ce but, donnent de mauvais résultats et que de petites quantités de chlore peuvent disparaître pendant la dissolution du zinc, non pas certainement par suite d'un entraînement par l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, qui forme, ainsi qu'on le sait, en présence d'une quantité d'eau suffisante, un hydrate très stable, mais, probablement, par suite de l'action des impuretés contenues dans le zinc. L'emploi du magnésium à la place du zinc ne présente pas cet inconvénient ; mais la mise en liberté de l'argent est très longue, et généralement incomplète, si l'on ne dissout pas une très grande quantité de magnésium. Il est préférable, après avoir chauffé à l'ébullition la liqueur ammoniacale filtrée, jusqu'à ce que toute odeur ammoniacale ait *complètement* disparu,

d'ajouter un excès d'une solution d'acide sulfhydrique. On fait ensuite bouillir de manière à ramener le volume à 10 cc environ, et l'on filtre la liqueur que l'on recueille dans le ballon d'essai.

L'opération se termine ainsi que nous l'avons dit précédemment. Il est bon, vu l'extrême sensibilité de la réaction, de ne pas faire usage de bouchons en liège qui peuvent renfermer des traces de chlorures, mais de se servir de ballons soudés au tube abducteur, munis d'un bouchon à l'émeri traversé par un tube de sûreté de manière à éviter les absorptions (fig. 8). Enfin, l'absence complète de l'acide chlorhydrique dans les réactifs employés (acide sulfurique, permanganate, ammoniaque, hydrogène sulfuré) doit être contrôlée par un essai à blanc.

En opérant ainsi, on pourra caractériser les traces les plus faibles des chlorures dans les iodures et les bromures, dans le brome et l'iode (après traitement par l'hydrogène sulfuré), dans les acides bromhydrique et iodhydrique, etc. Pour obtenir une solution d'acide bromhydrique ne donnant aucun indice de la présence d'acide chlorhydrique, nous avons dû saponifier par l'eau un éther bromhydrique soigneusement rectifié.

La différence des Colorations obtenues permet de voir si l'acide chlorhydrique existe en quantité sensible s'il n'y en a que des traces.

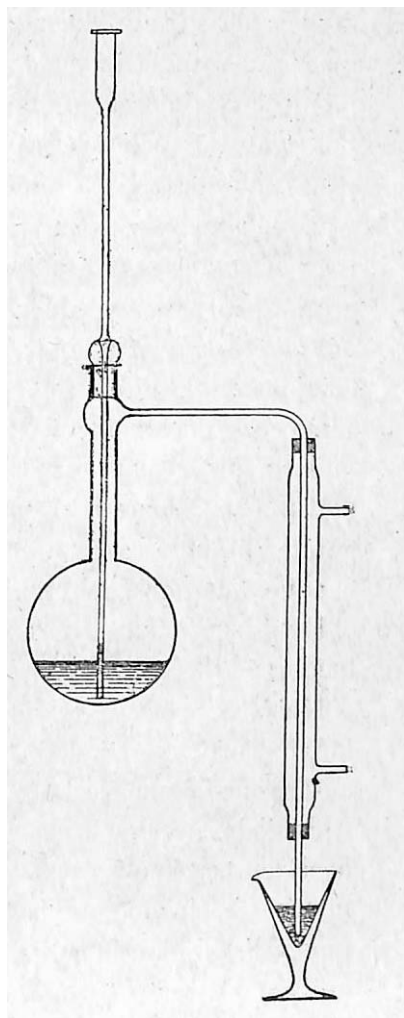


Fig. 8. Recherche des traces de chlore.

On aura soin encore, comme nous l'avons dit p. 167, d'éliminer, s'il y a lieu, l'acide cyanhydrique dont la présence présenterait outre l'inconvénient signalé p. 193, celui de donner un cyanure d'argent plus soluble dans l'ammoniaque que le chlorure. Si le mélange primitif renferme des sels ammoniacaux, il sera inutile de les détruire, comme on doit le faire dans la recherche directe.

RECHERCHE DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE. -- La recherche qualitative de l'acide bromhydrique en présence de l'acide iodhydrique peut se faire assez facilement, lorsque le proportion du premier est assez grande, en employant le procédé fondé sur l'action du chlore sur ces deux hydracides, en présence du sulfure de carbone qui se colore successivement en violet, puis en brun, par suite de la dissolution dans ce liquide de l'iode et du brome mis en liberté, l'eau de chlore étant ajoutée goutte à goutte, avec précaution, en agitant fortement après chaque addition, de manière à éviter l'action d'un excès de chlore sur l'iode et sur le brome, avec production de composés incolores.

Mais ce procédé ne donne plus que de mauvais résultats, lorsque la proportion du brome par rapport à l'iode diminue au-dessous d'une certaine limite.

En l'absence du brome, le coloration violette qui se produit avec les traces les plus faibles d'iode, devient de plus en plus intense, jusqu'à ce que la totalité de l'iode soit mise en liberté ; puis elle s'éclaircit et repasse exactement par les teintes primitives, en restant toujours nettement violette. Il n'en est pas ainsi en présence du brome. La mise en liberté des premières portions d'iode donne encore une coloration franchement violette ; mais, dans la seconde partie de l'opération et lorsqu'il reste encore de l'acide iodhydrique ou des iodures en présence de l'acide bromhydrique ou des bromures, une partie du brome est mise en liberté en même temps que de l'iode. Quand on

agite le tout, le brome ne déplace pas l'iode de l'acide iodhydrique restant, du moins d'une manière nette et complète, et l'on ne repasse pas par les teintes violettes observées au début et de plus en plus atténuées, mais une partie du brome se combine avec l'iode déjà mis en liberté, en formant un bromure d'iode brun, doué d'une assez grande stabilité, de sorte que la coloration violette ne disparaît pas nettement pour être ensuite remplacée par la coloration brune due à la dissolution ultérieure du brome dans le sulfure de carbone ; mais elle passe progressivement du violet au brun violet, puis au brun. C'est pourquoi plusieurs auteurs, après avoir cru pouvoir se fonder sur l'action du chlore sur les hydracides, pour doser l'iode en présence du brome, d'après le volume d'eau de chlore nécessaire pour faire disparaître la coloration violette caractéristique de l'iode, ont fini par renoncer à ce procédé ou ne l'ont donné que comme approximatif. On n'obtient, en effet, que des résultats inexacts.

La même raison s'oppose à l'emploi de cette méthode, même au point de vue qualitatif, lorsqu'il s'agit de la recherche de petites quantités de bromures, en présence de proportions assez grandes d'iodures. La coloration brune que l'on peut obtenir après la coloration violette et qui permet de caractériser d'une manière suffisante le brome, lorsque ce dernier est en proportion considérable, ne peut plus être constatée nettement, lorsque le poids du brome est inférieur au vingtième de celui de l'iode en présence.

En l'absence de l'iode, la coloration jaune du sulfure de carbone est déjà très nette avec un milligramme de brome. Il est facile d'obtenir la même coloration avec un mélange d'iodure et de bromure contenant un milligramme de brome, en présence d'une quantité quelconque d'iodure. Il suffit d'éliminer complètement l'iode, au préalable.

Nous avons, dans ce but, essayé l'action des divers réactifs déjà proposés. L'acide azotique, l'acide azoteux, ne nous ont

donné que des résultats peu exacts. L'emploi de ces réactifs détermine une coloration jaune du sulfure de carbone, par suite de la dissolution de produits nitreux qu'il est nécessaire de faire disparaître ensuite par un traitement ultérieur. En outre, nous n'avons pu retrouver par ce procédé, de petites quantités de brome. Le perchlorure de fer, au contraire, nous a donné des résultats d'une précision parfaite.

La liqueur à essayer qui doit être exempte d'acide nitrique (1) est additionnée d'un excès de perchlorure de fer exempt de chlore (ne colorant pas le sulfure de carbone en présence des bromures alcalins). Les proportions à employer dépendent de la richesse présumée de la liqueur en iode : par exemple, pour 0 gr, 1 d'iode, environ 5 cc d'une solution demi-normale de perchlorure de fer. L'iode se sépare et cristallise rapidement, s'il existe en proportion notable. Le mélange est évaporé à sec et chauffé encore, pendant une heure ou deux, au bain-marie. Dans ces conditions, l'iode est complètement séparé et volatilisé, les bromures ne sont pas attaqués. Il suffit de reprendre par quelques gouttes d'eau, de précipiter les sels de fer par un alcali, de sursaturer par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée, et d'ajouter goutte à goutte l'eau de chlore, en agitant, dans cette dernière contenue dans un tube à essai, avec du sulfure de carbone. La liqueur se colore immédiatement en jaune, et la réaction est indépendante de la proportion d'iode contenue dans la liqueur primitive.

Vu la simplicité de ce procédé, il est avantageux de l'employer, même lorsque l'acide bromhydrique existe en quantités assez notables, et non pas seulement lorsqu'il n'y en a que des traces. Il permet, en effet, de caractériser le brome bien plus nettement que lorsqu'on n'élimine pas l'iode. Pour un essai rapide, on pourra faire l'évaporation à sec, avec précaution.

1 En présence de ce dernier, on précipitera, les hydracides à l'état de sels d'argent, et on les régénérera par H₂S, dont on chassera l'excès par l'ébullition.

de manière à ne pas décomposer le chlorure de fer ; mais il est plus sûr d'évaporer au bain-marie.

Si les halogènes ont été précipités à l'état de sels d'argent, on les traitera par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur, débarrassée de l'excès de gaz sulfhydrique par l'ébullition, sera soumise au traitement précédent.

La recherche du brome libre en présence de l'iode pourra être faite de même, en transformant les halogènes en hydrides; par l'hydrogène sulfuré en présence de l'eau.

Ce procédé permet de caractériser des proportions extrêmement faibles de brome, et même de les évaluer colorimétriquement, d'une manière plus exacte que les méthodes quantitatives par pesées.

103. CHLORATES ET PERCHLORATES. -- Les solutions de ces sels ne sont précipitées ni par l'*azotate de baryte*, ni par l'*azotate d'argent*. -- Evaporées, après neutralisation préalable si elles sont acides, et calcinées au rouge, puis reprises par l'eau et acidulées par l'acide azotique, elles sont précipitées par l'*azotate d'argent*, par suite de la transformation en chlorures. -- Les chlorates se distinguent des perchlorates parce que leurs solutions sont jaunies par l'acide sulfurique concentré, avec production d'acide perchlorique et d'anhydride hypochloreux. -- Les chlorates, en solution acide, sont réduits en chlorures par le zinc et l'acide sulfurique étendus par l'acide sulfureux, ou, à l'ébullition, par les sels ferreux et l'acide sulfurique étendu et en solution alcaline, par la poudre de zinc ou par l'alliage de Devard (Cu, 50 ; Zn, 5 ; Al, 45). Les perchlorates ne sont pas réduits dans ces conditions. -- L'acide chlorhydrique concentré décompose les chlorates avec production de chlore ($\text{KClO}_3 + 6 \text{HCl} = \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Cl}_2$).-- Les sels de potassium donnent avec l'acide perchlorique un précipité blanc cristallin de perchlorate de potasse.

104. ARSENITES ET ARSENIATES. -- En présence de ces sels, on aura déjà trouvé de l'*arsenic* dans la recherche des métaux. On distinguera l'*acide arsénieux* et l'*acide arsénique* par leurs réactions (42, p. 57) soit sur la liqueur primitive, soit après élimination des métaux précipitables par le carbonate de soude.

105. CHROMATES, MANGANATES. ET PERMANGANATES. -- Ces acides donnent du *sesquioxyde de chrome* et du *sulfure de manganèse*, les premiers par l'action de l'*ammoniaque*, les seconds par l'action de l'*ammoniaque* et du *sulfhydrate d'ammoniaque*, dans la liqueur acide traitée par l'hydrogène sulfuré. On aura donc déjà trouvé du chrome et du manganèse dans la recherche des métaux, et la couleur de la liqueur primitive aura donné une indication de la présence de ces acides. Ils passeront dans la liqueur après élimination des métaux précipitables par le carbonate de soude. L'acide chromique sera ainsi séparé du chrome qui peut être contenu à l'état d'oxyde basique et qui, du moins en l'absence des substances organiques, restera dans le précipité produit par le carbonate de soude (*voir* les caractères de ces acides, 50 et 54, p. 70 et 90).

106. SELS FORMES PAR LES OXYDES INDIFFERENTS. -- Ces sels pourront exister dans le mélange primitif, lorsque l'on aura trouvé dans la recherche des métaux de l'étain au maximum, de l'antimoine, de l'alumine, du zinc (*stannates, antimonites, antimoniates, aluminates, zincates*). Nous en avons parlé précédemment, p. 140 (*voir* les caractères des métaux 41. 43, 49, 53).

107. TARTRATES. -- L'acide tartrique libre est précipité par un excès d'*eau de baryte* ou d'*eau de chaux*. Le précipité se dissout dans l'acide acétique ou dans un excès d'acide tartrique. Les tartrates de baryte et de chaux sont assez peu solubles, dans l'eau pure et la précipitation peut être produite dans des

solutions assez diluées ; mais il n'en est pas de même en présence des sels alcalins, des sels ammoniacaux et des sels métalliques, qui le dissolvent facilement et empêchent sa précipitation dans les liqueurs un peu diluées. Les solutions des tartrates donnent également avec les *sels de baryte* et de *chaux* du tartrate de baryte et de chaux, mais la précipitation n'a plus lieu avec les liqueurs diluées que précipitent encore l'eau de baryte et l'eau de chaux avec l'acide tartrique libre, ce qui tient à l'influence du sel résultant de la double décomposition. S'il y a, en outre, en dissolution des sels étrangers à la réaction, la précipitation n'a plus lieu que dans des liqueurs relativement concentrées. Le tartrate de chaux est moins soluble à chaud qu'à froid (*voir 108*, p. 181).

Si l'on agite à froid une solution d'acide tartrique avec un *grand excès de chaux* éteinte, une partie de l'acide tartrique reste en solution sous la forme de tartrates basiques solubles. La liqueur filtrée se trouble par l'action de la chaleur et l'acide tartrique se sépare, à l'ébullition, sous la forme d'un tartrate basique de formule $2C_4H_4CaO_6 + CaO + H_2O$. Ce précipité peut être ainsi obtenu à chaud dans des liqueurs contenant une proportion de sels étrangers assez grande pour empêcher la formation à froid du tartrate de chaux ordinaire par l'action de l'eau de chaux sur l'acide tartrique ou des sels de chaux sur les tartrates.

-- Tandis que l'acide tartrique n'est pas précipité en solution diluée, ou n'est précipité qu'incomplètement à l'état de tartrate de chaux, la précipitation de l'*acide racémique* est complète et rapide par les sels de chaux, en liqueur acétique. Aussi, si dans une solution, légèrement acidulée par l'acide acétique, d'un *tartrate droit*, on ajoute un excès d'un *tartrate gauche* alcalin, puis de l'acétate de chaux en léger excès, on obtient un précipité de racémate de chaux, contenant la totalité de l'acide tartrique droit existant, dans la liqueur et une quantité égale de tartrate gauche. On peut de même précipiter

l'acide tartrique gauche à l'aide d'un *tartrate droit*. La précipitation du racémate de chaux peut être plus ou moins empêchée par la présence de proportions notables de métaux capables de former des émétiques avec l'acide tartrique (Fe, Al). Il suffit, pour obtenir, dans ce cas, la précipitation, d'opérer en présence d'acide citrique, à l'état de citrate d'ammoniaque, qui forme avec ces métaux une combinaison assez stable pour que l'acide tartrique passe complètement à l'état de racémate, et dont l'addition n'a d'autre inconvénient que de retarder cette précipitation, complète au bout de quelques heures, ou d'une journée, s'il y a beaucoup d'alumine et de fer (Kling et Florentin).

-- L'acide tartrique libre ne précipite pas par l'*azotate de plomb*, mais seulement après addition d'un acétate alcalin. Les tartrates donnent de suite un précipité. Le *tartrate de plomb* est insoluble dans l'*acide acétique*. La précipitation du tartrate de plomb peut être obtenue dans des liqueurs diluées où les sels de baryte et de chaux ne donnent plus aucun précipité ; cependant elle est complètement empêchée par la présence de proportions peu considérables de sels métalliques, alcalins et ammoniacaux qui redissolvent même le précipité une fois formé.

-- Une solution d'acide tartrique libre additionnée d'une solution concentrée de *chlorure*, ou mieux de *bromure de potassium*, sel plus soluble que le premier, donne, si elle n'est pas trop étendue, ou après concentration, un précipité de *crème de tartre* surtout après agitation. L'alcool facilite la précipitation ; mais on ne doit en ajouter que si l'on est certain qu'il ne puisse précipiter d'autres sels que la crème de tartre, pouvant être confondus avec cette dernière. On emploie souvent l'acétate de potasse pour précipiter l'acide tartrique ; bien que ce sel présente l'avantage de ne pas mettre en liberté d'acide minéral pendant la précipitation, il est préférable cependant d'employer le chlorure ou le bromure, à cause de la solubilité assez grande de la crème de tartre dans un excès d'acétate, qui peut même redis-

soudre complètement le précipité. La production de la crème de tartre est empêchée par la présence d'une quantité considérable d'un grand nombre de sels alcalins, ammoniacaux, terreux et métalliques. La crème de tartre ne peut être obtenue si la liqueur contient une quantité notable d'acides minéraux ; en présence de ces derniers, on pourra la produire après les avoir neutralisés, au préalable, tout en laissant l'acide tartrique en liberté, résultat qu'on obtiendra en neutralisant partiellement par de l'eau de baryte de manière à ne laisser qu'une légère acidité. Si la liqueur était très acide, on commencerait la neutralisation partielle avec du *carbonate de baryte*. On filtre, s'il y a lieu, on concentre ensuite par évaporation. On obtient ainsi d'excellents résultats si l'acide minéral libre, contenu primitivement dans la liqueur, est un acide tel que l'acide sulfurique, qui s'élimine ainsi à l'état de sulfate de baryte insoluble ; mais s'il s'agit d'un acide tel que l'acide chlorhydrique, et si la proportion en est considérable, le sel terreux formé pendant la neutralisation partielle diminue la sensibilité de la réaction, et peut même empêcher complètement la précipitation de la crème de tartre ; cependant la baryte, même dans ce cas, convient mieux que les alcalis pour opérer cette neutralisation. On peut aussi, dans la liqueur qui contient des acides minéraux libres, ajouter de l'acétate de soude jusqu'à ce que la coloration rouge de l'orangé vire au jaune ; mais ce procédé est moins précis que le précédent, et ne peut donner de résultat que si la proportion des acides minéraux par rapport à l'acide tartrique n'est pas très grande. On devra éviter d'ajouter un excès d'acétate alcalin. -- En présence de l'acide borique, il ne se forme pas de crème de tartre, par suite de la production d'un composé très soluble d'acide borique, d'acide tartrique et de potasse. Dans ce cas, on remplacera le chlorure ou le bromure de potassium par du *fluorure*, ou bien, on séparera d'abord l'acide tartrique par précipitation à l'état de sel de plomb, ou mieux par précipitation à chaud à l'état

de tartrate basique de chaux (p. 199) après avoir mis l'acide tartrique en liberté par l'acide sulfurique, on ajoutera le bromure de potassium dans la liqueur filtrée, neutralisée partiellement et concentrée.

La présence d'une proportion notable de métaux capables de former des émétiques, tels que le fer à l'état de sels de sesquioxyde, peut empêcher complètement la précipitation de la crème de tartre. Il sera facile d'éliminer le fer par H_2S , en liqueur acétique, après addition d'une quantité suffisante d'acétate de soude.

S'il s'agit de caractériser de très petites quantités d'acide tartrique par la production de crème de tartre, le procédé suivant nous paraît être le plus précis :

On acidifie la liqueur par l'*acide sulfurique*, si elle est neutre ou alcaline (s'il se forme un précipité on le sépare par filtration). Si la liqueur est très acide, on la ramène à un léger état d'acidité par l'*eau de baryte* ou par du *carbonate de baryte*, ainsi qu'il est dit plus haut, de manière à avoir une légère acidité par rapport à l'orangé n° 3, dont on a mis 2 ou 3 gouttes dans la liqueur. On ajoute de l'*acétate de soude* (1), jusqu'à virage au jaune de l'orangé, en évitant d'en mettre un excès, puis sans séparer le précipité qui a pu se former par l'addition de l'acétate alcalin, un assez grand excès d'une solution de *chlorure de potassium*. On évapore le tout jusqu'à réduction à un très petit volume que l'on introduit dans une fiole conique. On ajoute plusieurs volumes d'*alcool*, on bouche, on agite et on laisse en contact pendant quelque temps. La crème de tartre se précipite en même temps que les autres sels insolubles dans l'alcool. On sépare la liqueur alcoolique par filtration ; on lave avec quelques gouttes d'alcool les sels restant dans la fiole et entraînés sur le filtre : on introduit le filtre dans la

1 Si la liqueur contient du fer, on l'éliminera par H_2S , après addition de l'acétate de soude, et, l'on vérifiera que la liqueur filtrée ne précipite plus par H_2S , après addition d'une nouvelle quantité d'acétate.

même fiole conique; on triture le mélange des sels précipités par l'alcool; avec quelques centimètres cubes d'une solution de *chlorhydrate d'ammoniaque*; et l'on alcalinise légèrement avec de l'*ammoniaque*. Le sel ammoniacal a pour but de rendre soluble dans l'alcool le tartrate neutre formé par l'ammoniaque, et aussi de retenir l'acide tartrique en dissolution dans la liqueur alcaline, si l'on se trouve en présence d'oxydes formant avec l'acide tartrique des sels insolubles. On verse enfin de nouveau dans la fiole conique plusieurs volumes d'alcool, on bouche, on agite et après quelque temps, on sépare la liqueur par filtration et on y ajoute un excès d'*acide acétique*. La crème de tartre se précipite ; on peut, pour achever de caractériser l'acide tartrique, la séparer par un filtre qu'on laisse égoutter, puis sécher à l'air ; on découpe le sommet du filtre, on le triture avec deux ou trois, gouttes d'eau et l'on essaye la réaction suivante.

-- L'acide tartrique, chauffé avec de l'*acide sulfurique* et une trace de *résorcine*, donne une coloration violette (Moehler). On introduit dans un tube 2 ou 3 cc d'acide sulfurique, 3 ou 4 gouttes d'une solution de 2 gr de résorcine pure dans 100 cc d'eau additionnés d'un demi-centimètre cube d'acide sulfurique et une goutte de la solution à examiner. On chauffe vers 130 à 140° degrés. On obtient d'abord une coloration rose, puis violette plus ou moins foncée. En doit éviter de chauffer trop fort; car toute substance organique telle que l'acide citrique, l'alcool, la glycérine, le sucre, noircirait après avoir passé par une teinte rouge brun pouvant donner lieu à une erreur. L'essai doit être fait avec seulement une goutte ou deux de liqueur, afin de ne pas diluer l'acide sulfurique ; de plus, l'introduction d'une quantité notable de divers corps tels que l'alcool, l'acide acétique, etc., pourrait empêcher la réaction de l'acide tartrique de se produire ; mais si l'on opère dans les conditions indiquées plus haut, la coloration violette peut être nettement obtenue, même en présence de ces corps. La présence des *chlorures*

n'empêche pas la réaction, mais elle ne se produit pas en présence de l'*acide nitrique* ou des *nitrates* qui, du reste, donnent avec le réactif une coloration jaune ou rouge ; pour cette raison le réactif doit être préparé avec de l'acide sulfurique exempt d'acide nitrique. La réaction n'est pas empêchée par la présence de sels des métaux qui restent dans la liqueur après le traitement par l'hydrogène sulfuré, à l'exception des *sels ferriques* qui donnent une coloration verte, puis violet *noir*. La réaction de Moehler n'appartient pas exclusivement à l'acide tartrique, mais aussi à un certain nombre d'acides alcools (glycérique, tartronique, érythrique, etc.) (Denigès). Mais elle peut être regardée comme caractéristique, si on l'applique après une séparation préalable de l'acide tartrique à l'état de crème de tartre.

L'acide tartrique, soumis à la *calcination*, se carbonise en répandant une odeur de pain brûlé caractéristique. -- Ses solutions, du moins dans le cas de l'acide tartrique ordinaire, ont un *pourvoir rotatoire* à droite. -- (Voir, pour la recherche de l'acide tartrique, p. 145 et 200).

108. CITRATES. -- L'eau de chaux ne précipite pas à froid les dissolutions d'acide citrique, mais si l'on chauffe le mélange, du *citrate de chaux* tricalcique, moins soluble qu'à froid, se sépare à l'état anhydre ou hydraté, et l'on observe un trouble très marqué, même pour de très petites quantités d'acide citrique. Il est bon de faire cet essai dans un tube presque plein, et de ne chauffer que la partie supérieure du liquide. Il faut opérer avec un excès d'eau de chaux, car le précipité se redissout très facilement sous l'action d'un excès d'acide citrique ; on doit donc vérifier, avant de chauffer, que le mélange a une action nettement alcaline au papier de tournesol. Cependant il ne faut pas oublier que la chaux est moins soluble à chaud qu'à froid : de l'eau de chaux qui n'aurait pas été partiellement neutralisée; donnerait à l'ébullition un léger dépôt; généralement

adhérent sur les parois et qui, pourrait causer une erreur.

Les citrates alcalins donnent la même réaction ; même dans ce cas, l'essai doit encore être fait avec un excès d'eau de chaux, car un excès de citrate, même de citrate neutre, redissout le précipité, comme le fait l'acide citrique. On peut aussi faire cet essai en ajoutant à l'acide citrique du *chlorure de calcium* et de l'*ammoniaque*. Il ne se produit pas de trouble à froid, mais si l'on porte la liqueur à l'ébullition, le citrate de chaux se sépare sous forme de flocons cristallins.

Cette production d'un précipité à chaud par l'un ou l'autre procédé n'est nullement caractéristique. L'*acide tartrique* la produit également : si l'on verse une solution étendue d'acide tartrique dans de l'eau de chaux, ou si l'on ajoute du chlorure de calcium et de l'ammoniaque, il se forme à froid un précipité mais si l'on filtre et si l'on porte à l'ébullition les liqueurs limpides, on obtient encore une précipitation, ainsi que cela a lieu, à chaud, avec l'acide citrique. On ne peut donc rechercher ainsi l'acide citrique en présence de l'acide tartrique. Ce dernier pourra même se comporter exactement comme le premier, si la dilution est assez grande, et ne pas déterminer de précipité à froid, tout en en produisant un à chaud. La seule différence, à ce point de vue, entre les deux acides consiste donc en une solubilité à froid plus grande pour le citrate de chaux que pour le tartrate, de même que l'eau de baryte précipite les solutions d'acide tartrique à une dilution à laquelle elle ne trouble plus l'acide citrique. Cette réaction qui ne pourra tout au plus être utilisée pour la recherche de l'acide citrique, qu'après que l'on aura constaté l'absence de l'acide tartrique, est empêchée par les acides minéraux. On pourra les neutraliser, ainsi qu'il a été dit pour la recherche de l'acide tartrique ; on ajoutera ensuite de l'eau de chaux, en vérifiant, avec le papier de tournesol, qu'on en a versé un excès, filtrant s'il s'est formé un précipité et chauffant dans un tube à essai.

-- Dans les dissolutions, concentrées, s'il y a lieu, de l'acide

citrique ou des citrates, l'eau de baryte en excès, ou l'*acétate de baryte* donne un précipité amorphe qui se change ensuite en petites aiguilles, en se déshydratant partiellement. Si l'on chauffe le Sel amorphe ou le sel cristallisé en aiguilles au bain, marie, pendant deux heures, avec un excès d'acétate de baryte, le précipité continue à se déshydrater et se transforme en prismes clinorhombiques très nets et dont l'examen microscopique permet, d'après Koemmerer, de caractériser très nettement l'acide citrique. -- Les *sels de chaux, de baryte, de plomb*, précipitent les citrates dans les mêmes conditions que les tartrates ; les précipités sont assez solubles dans les sels étrangers ; l'*eau de baryte* ne précipite pas les solutions d'acide citrique très diluées, même en l'absence de sels étrangers. L'acide citrique n'a pas de *pouvoir rotatoire*.

-- L'oxydation ménagée de l'acide citrique par le *permanganate de potasse* donne de l'*acide acétone dicarbonique* et de l'*acide oxalique*. La production du premier composé peut être manifestée par plusieurs réactions, action du brome, donnant un dérivé bromé blanc insoluble, du perchlorure de fer (coloration violet rouge), du nitro-prussiate et de la soude (coloration rouge), etc., qui constituent le principe de procédés de recherche décrits par divers auteurs ; mais l'action du permanganate peut donner des produits forts différents et les résultats obtenus sont incertains. En oxydant, au contraire, l'acide citrique par le permanganate en présence d'une solution acide de *sulfate mercurique*, Denigès (*Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux*, 1898 et 1899), a donné un procédé d'une très grande précision, le sulfate mercurique formant avec l'acide acétone dicarbonique un composé blanc insoluble $\text{SO}_4\text{Hg} \cdot 2\text{HgO}_2$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5\text{Hg}$), dont la production sert en même temps à caractériser l'acide citrique. On chauffe dans un tube 5cc de la solution diluée dans laquelle on cherche l'acide citrique, avec 1cc de sulfate mercurique préparé en dissolvant 5gr d'oxyde mercurique (jaune ou rouge) avec 20cc d'acide sulfurique concentré et 100c. d'eau ; on porte à

l'ébullition, puis retirant du feu, on ajoute, goutte à goutte, une solution de permanganate à 2 p. 100. Une goutte suffit, s'il n'y a que les traces d'acide citrique ; dans un essai ordinaire on en verse 5 à 6. Le mélange se décolore et aussitôt après, ou après un temps plus ou moins long, suivant la proportion d'acide citrique, mais toujours brusquement, il se forme, soit un précipité floconneux, soit un trouble blanc encore manifeste avec une dose d'acide citrique inférieure à un demi-milligramme dans la prise d'essai.

Le procédé est applicable en présence des *acides tartrique, acétique, malique* (1), *succinique, lactique*, etc., de la *glycérine*, des *gommes*, du *glucose*, du *sucre de canne*, du *sucre de lait*, qui sont seulement plus ou moins oxydés par le permanganate, dont il faut, en leur présence, augmenter la dose. Si l'on a ajoutés un peu trop de ce dernier, et qu'il reste une teinte brune due à la production d'oxyde salin de manganèse, on la fera disparaître en ajoutant dans la liqueur chaude une goutte d'une solution d'acide tartrique ; on observera ainsi un trouble ou un précipité blanc, ou l'on aura une liqueur incolore et limpide, suivant que la solution examinée, renferme ou non de l'acide citrique. -- En présence d'acides pouvant précipiter le sulfate mercurique, tels que l'*acide oxalique*, il suffira d'ajouter un peu plus de ce réactif, et de filtrer après ébullition avant de faire bouillir à nouveau et d'ajouter le permanganate. -- Des quantités trop considérables d'*acide sulfurique* empêchent la réaction. Il suffit, dans ce cas, de saturer partiellement la liqueur, au préalable, avec du carbonate de soude. -- La réaction ne se produit pas en présence des *chlorures, bromures, iodures* ou

1 L'acide malique peut être caractérisé de la manière suivante (Denigès). En ajoutant à une solution, même étendue, de cet acide ou d'un malate le 1/10 de son volume d'un réactif renfermant pour 100 cc d'eau, 5 gr. d'acétate mercurique et 1 cc. d'acide acétique, filtrant s'il y a lieu, portant à l'ébullition, et ajoutant goutte à goutte du permanganate de potasse, on obtient un précipité blanc d'oxalacétate de mercure provenant de l'oxydation de l'acide malique, qui est transformé en acide oxalacétique par le permanganate et forme avec le mercure de l'acétate mercurique une combinaison insoluble.

des acides correspondants, dès que la proportion de ces corps devient un peu notable ; on les éliminera par agitation avec du sulfate d'argent ; cette élimination est surtout utile quand on se trouve en présence de chrome, de nickel, de cobalt, de manganèse (nous supposerons éliminés les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré). Il en est de même si la liqueur contient une grande quantité d'*acide nitrique* ou de *nitrites*. On s'en débarrassera ainsi qu'il sera dit plus loin (p. 200) à propos de la recherche des acides tartrique et citrique dans les mélanges. Si l'on a à procéder à cette élimination des nitrates, on éliminera en même temps les chlorures, bromures et iodures de la même manière ; mais dans ce cas, il sera préférable de précipiter par le sulfate d'argent les petites quantités de ces sels qui pourront rester après le traitement, par suite d'un lavage incomplet. -- Les sels des métaux pouvant rester dans la liqueur après le traitement par l'hydrogène sulfuré sont, en l'absence des chlorures, bromures et iodures, sans influence sur la réaction, sauf les *sels ammoniacaux*, mais seulement lorsque ces derniers sont en très grande proportion. -- (Voir, pour la recherche de l'acide citrique, p. 145 et 200).

CHAPITRE XVI

**DETERMINATION DE L'ACIDE D'UN SEL SIMPLE
INSOLUBLE DANS L'EAU
ET SOLUBLE DANS LES ACIDES**

109. De même que dans le cas d'un sel soluble, la nature du métal déjà trouvé donnera une première indication, et on n'aura à rechercher que les acides pouvant former un sel insoluble avec ce métal.

Un essai préliminaire montrera si le sel se carbonise par l'action de la chaleur, et s'il y a lieu ou non de rechercher les acides organiques.

On fera la dissolution du sel dans un acide, en examinant avec soin les produits qui peuvent être dégagés pendant cette dissolution. Il ne faut pas perdre de vue, en effet, que, dans la dissolution d'un sel tel qu'un carbonate, un sulfure, etc., l'acide serait éliminé par le fait même de la dissolution, et ne pourrait plus être retrouvé dans la suite. On notera donc les produits gazeux qui peuvent être dégagés (acide carbonique, hydrogène sulfuré, acide sulfureux, chlore, acide cyanhydrique), les produits insolubles qui peuvent se former (soufre, silice, acide borique).

-- On distinguera du reste les *carbonates*, les *sulfures*, les *hyposulfites*, les *sulfites*, les *cyanures*, *ferro* et *ferricyanures*, *acétates*, *azotates*, comme dans le cas d'un sel soluble, par une recherche directe faite sur le sel lui-même.

-- Dans la solution chlorhydrique ou nitrique, et après dilu-

tion suffisante, on recherchera l'*acide sulfurique* par les *sels de baryte* ; l'*acide phosphorique* par le *molybdate d'ammoniaque* (on suppose qu'il n'y a qu'un seul acide et qu'on n'a pas trouvé d'arsenic dans la recherche des métaux) ; l'*acide oxalique* par un sel de chaux et l'acétate de soude (si l'on a un résultat négatif, on fera un nouvel essai, après élimination de la base du sel par le *carbonate de soude* et le *sulphhydrate d'ammoniaque*, ainsi qu'il a été dit p. 155) ; on mettra une petite quantité du corps solide dans un creuset de porcelaine ou dans un creuset de platine, et l'on cherchera si l'acide sulfurique donne du *fluorure de silicium* avec de la *silice* ou un *silicate (acide fluorhydrique)*, ou avec du *fluorure de calcium précipité (acide silicique)*, ou si ces deux réactions se produisent en même temps (*acide hydrofluosilicique*) (p. 158 et 160) ; une autre portion du corps solide sera introduite dans une capsule, on ajoutera un peu d'*acide sulfurique* et de l'*alcool méthylique* et l'on caractérisera l'*acide borique* par la coloration verte de la flamme (si le sel contient du cuivre, on l'éliminera, au préalable, par l'hydrogène sulfuré dans la solution acide, et l'on opérera la recherche sur le produit de l'évaporation de la liqueur, en chassant complètement l'acide chlorhydrique, si on a dissous le sel dans cet acide).

-- On cherchera les acides *chlorhydrique*, *bromhydrique* et *iodhydrique*, comme dans le cas d'un sel soluble, dans la solution nitrique (les *chlorates* et *perchlorates* sont solubles).

-- Les *acides arsénieux* et *arsénique*, auront été caractérisés dans la recherche des métaux. Dans le cas d'un *chromate*, on aura trouvé du *sesquioxyde de chrome*, après l'action de l'hydrogène sulfuré dans la recherche des métaux ; on reconnaîtra que le chrome est à l'état acide chromique, et non de sesquioxyde, dans le sel primitif, à la coloration jaune ou orangée de ce sel ou de sa solution ou par la fusion avec un *carbonate alcalin*, qui donne un chromate alcalin soluble. Dans le cas des *manganates* et *permanganates*, on aura obtenu du *sulfure de manga-*

nèse, par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la liqueur filtrée séparée du précipité sulfhydrique et du précipité ammoniacal ; les manganates, et permanganates donneront du chlore par l'action de l'acide chlorhydrique ; les autres acides les dissoudront en donnant de l'acide permanganique et une solution colorée en rouge. On distinguera ces deux acides l'un de l'autre par la couleur du sel. Du reste les manganates et permanganates insolubles sont peu nombreux.

Enfin, si le sel se carbonise par la calcination, on recherchera les *acides tartrique et citrique*, ainsi qu'il a été dit page 145).

REMARQUE. - Parmi les sels insolubles dans l'eau et solubles dans les acides, on peut ranger un certain nombre de combinaisons formées par les oxydes indifférents avec les oxydes basiques (*stannates, antimonites, antimoniates*, etc.), généralement solubles dans l'eau, quand la base est un alcali, insolubles dans le cas contraire. La recherche des métaux aura déjà indiqué la nature de ces combinaisons (p. 52).

CHAPITRE XVII

**DETERMINATION DE L'ACIDE D'UN SEL SIMPLE
INSOLUBLE DANS L'EAU ET
DANS LES ACIDES**

110. Nous avons vu (p. 103) comment la fusion de ces sels avec les *carbonates alcalins*, dans un creuset de porcelaine au de platine, suivant que les sels noircissent ou non par le sulfhydrate d'ammoniaque, ou l'ébullition avec une solution des carbonates alcalins donnait lieu à une double décomposition, les acides se combinant avec les alcalis et se trouvant en solution dans la liqueur filtrée séparée du résidu. On les y recherchera par les procédés ordinaires.

Les principaux de ces acides sont, ainsi que nous l'avons vu, les *hydracides* (dans le cas des sels d'argent) l'*acide sulfurique*, l'*acide fluorhydrique*. Il faut y joindre l'*alumine* (ainsi que les autres *oxydes indifférents*) qui, surtout dans les produits naturels, forme avec les oxydes basiques un grand nombre d'aluminates insolubles dans l'eau et dans les acides. L'alumine passera à l'état d'aluminate alcalin et pourra être précipitée par addition successive d'un acide et de l'ammoniaque, ou par du chlorhydrate d'ammoniaque. La mise en liberté simultanée d'un oxyde basique, soluble dans l'eau, ou insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides, indiquera la nature du composé.

Dans le cas des *chlorure*, *bromure* et *iodure d'argent* que l'on caractérisera par leur fusibilité et par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque qui les colore en noir, il sera plus simple de mettre les hydracides en liberté par l'action du *zinc* et de l'*acide sulfurique étendu*.

CHAPITRE XVIII

**RECHERCHE DES ACIDES DANS UN MELANGE
DE SELS DISSOUS**

111. De même que dans la recherche des métaux, nous supposerons un mélange de sels dissous, neutre, acide ou alcalin, sans distinguer si le mélange primitif était soluble dans l'eau ou insoluble dans l'eau et soluble dans les acides. Si l'on effectue soi-même la dissolution dans les acides des sels insolubles, on examinera encore avec soin les produits qui peuvent résulter de cette dissolution, comme il a été dit page 185.

112. Nous suivrons une marche analogue à celle relative à un sel simple. On recherchera d'abord, d'après le tableau suivant un premier groupe d'acides volatils à froid ou à chaud, y compris l'acide hyposulfureux.

Ainsi que nous l'avons dit dans le cas d'un sel isolé, la recherche de *acides sulfureux, hyposulfureux, cyanhydrique, formique, acétique* et *azotique* peut être faite sur la liqueur primitive et sans distillation, si la recherche des bases n'a indiqué que la présence des terres ou des alcalis. Dans ce cas, si la liqueur était acide, on neutraliserait par du carbonate de chaux ou de baryte la portion du mélange destinée à la recherche, des acides acétique et formique. Si elle était alcaline, on saturerait cette portion par l'acide chlorhydrique, puis, par le carbonate terreux, l'excès de ce dernier. Cependant si l'on trouve des

cyanures on devra éliminer l'acide cyanhydrique par distillation pour pouvoir obtenir la réduction de l'azotate d'argent par les *formiates*. D'autre part, la séparation des acides volatils par distillation est indispensable pour rechercher la présence des acides *formique* et *acétique* par le perchlorure de fer, en présence des corps organiques tels que l'acide tartrique et les sucres.

Remarques. -- 1° Si le mélange ne contient qu'une faible quantité de carbonates, l'addition d'acide sulfurique pourra ne pas produire de dégagement gazeux, l'acide carbonique restant dissous ; mais il suffira de chauffer et de diriger les gaz dégagés dans l'eau de chaux pour en constater la présence. Cet essai doit toujours être fait lorsque la liqueur primitive n'est pas acide et qu'on n'a pas constaté de dégagement gazeux.

2° Les traces d'azotites et d'azotates pourront être caractérisées par les réactions indiquées p. 147 et 152.

3° La recherche simultanée des hyposulfites et des sulfites est fondée sur les réactions indiquées page 148. On neutralise, par l'acide sulfurique étendu, la solution primitive, si elle est alcaline. On peut, du reste, ajouter un très léger excès d'acide dans une liqueur contenant un hyposulfite en même temps qu'un sulfite, sans que cette addition détermine un précipité de soufre (**89**, p. 149).

4° En présence de l'acide azotique libre ou mis en liberté par l'acide sulfurique, l'acide formique pourrait être oxydé avec production d'acide carbonique et de vapeurs nitreuses. La recherche de cet acide dans ce cas devra être faite sur la liqueur assez faiblement acidulée, pour qu'elle ne rougisser pas l'orangé n° 3, tout en ayant une réaction acide au tournesol.

Recherche des acides dans un mélange de sels dissous.

ACIDES VOLATILS

	Il se dégage un gaz troublant l'eau de chaux	Carbonates																			
	Il se dégage H ² S (odeur, sel de plomb)	Sulfures																			
	Il se dégage des vapeurs nitreuses	Azotites																			
	Il se précipite du S (une portion du pr. lavée et chauffée avec l'azotate de K donne du sulfate reconnaissable par un sel de Ba) et SO ² est mis en liberté (2)	Hyposulfites																			
	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 60%;">La liqueur distillée a une odeur de SO²; elle décolore l'iode de K ioduré en donnant de l'ac. sulfurique et les acides ne précipitent pas de S dans la liq. prim.</td> <td style="width: 25%; text-align: right;">Sulfites</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Dans le cas contraire, pour caractériser les sulfites en présence des hyposulfites, neutraliser une portion de la liq. prim. par de l'ac. sulfurique très étendu, en évitant un excès qui précipiterait du soufre, et ajouter BaCl² en excès; SO² est mis en liberté. On peut le reconnaître à son odeur ou en ajoutant à la liq. filtrée de l'iode de K ioduré; il se produit du sulfate de Ba.</td> <td style="text-align: right;">Sulfites et Hyposulfites</td> </tr> </table>		La liqueur distillée a une odeur de SO ² ; elle décolore l'iode de K ioduré en donnant de l'ac. sulfurique et les acides ne précipitent pas de S dans la liq. prim.	Sulfites		Dans le cas contraire, pour caractériser les sulfites en présence des hyposulfites, neutraliser une portion de la liq. prim. par de l'ac. sulfurique très étendu, en évitant un excès qui précipiterait du soufre, et ajouter BaCl ² en excès; SO ² est mis en liberté. On peut le reconnaître à son odeur ou en ajoutant à la liq. filtrée de l'iode de K ioduré; il se produit du sulfate de Ba.	Sulfites et Hyposulfites														
	La liqueur distillée a une odeur de SO ² ; elle décolore l'iode de K ioduré en donnant de l'ac. sulfurique et les acides ne précipitent pas de S dans la liq. prim.	Sulfites																			
	Dans le cas contraire, pour caractériser les sulfites en présence des hyposulfites, neutraliser une portion de la liq. prim. par de l'ac. sulfurique très étendu, en évitant un excès qui précipiterait du soufre, et ajouter BaCl ² en excès; SO ² est mis en liberté. On peut le reconnaître à son odeur ou en ajoutant à la liq. filtrée de l'iode de K ioduré; il se produit du sulfate de Ba.	Sulfites et Hyposulfites																			
A une portion de la liq. ajouter à froid un léger excès d'ac. sulfurique étendu (1). (Si la liq. n'est pas acide et s'il peut y avoir CO ² , recueillir le gaz dans l'eau de chaux.)	Distiller quelques gouttes (3).	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 60%;">La liq. distillée a l'odeur d'amandes amères; ajouter de la potasse, du sulfate ferreux et du perchlorure de fer, puis HCl. On a du bleu de Prusse.</td> <td style="width: 25%;"></td> </tr> <tr> <td></td> <td>La liq. prim. ne précipite en bleu ni les sels de proto, ni ceux de peroxyde de fer</td> <td style="text-align: right;">Cyanures simples</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Elle précipite en bleu les sels de peroxyde de fer</td> <td style="text-align: right;">Ferrocyanures</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Elle précipite en bleu les sels de protoxyde de fer</td> <td style="text-align: right;">Ferricyanures</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Pour reconnaître les cyanures simples en présence des ferro et ferricyanures, ajouter à la liq. prim. froide acidulée du carbonate de chaux précipité, et faire passer ensuite très lentement dans la liqueur, chauffée vers 40 à 50° de l'ac. carbonique que l'on recueille, ainsi que celui provenant du carbonate de chaux, dans la potasse sur laquelle on essaie ensuite la réaction du bleu de Prusse</td> <td style="text-align: right;">Cyanures en présence des ferro et ferricyanures</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Dans le cas du cyanure de mercure, opérer sur une portion de la liqueur réservée à cet effet, après le traitement par H²S dans la recherche des métaux (p. 115 et faire l'essai comme plus haut, en la présence ou en l'absence des ferro et ferricyanures</td> <td style="text-align: right;">Cyanure de mercure</td> </tr> </table>		La liq. distillée a l'odeur d'amandes amères; ajouter de la potasse, du sulfate ferreux et du perchlorure de fer, puis HCl. On a du bleu de Prusse.			La liq. prim. ne précipite en bleu ni les sels de proto, ni ceux de peroxyde de fer	Cyanures simples		Elle précipite en bleu les sels de peroxyde de fer	Ferrocyanures		Elle précipite en bleu les sels de protoxyde de fer	Ferricyanures		Pour reconnaître les cyanures simples en présence des ferro et ferricyanures, ajouter à la liq. prim. froide acidulée du carbonate de chaux précipité, et faire passer ensuite très lentement dans la liqueur, chauffée vers 40 à 50° de l'ac. carbonique que l'on recueille, ainsi que celui provenant du carbonate de chaux, dans la potasse sur laquelle on essaie ensuite la réaction du bleu de Prusse	Cyanures en présence des ferro et ferricyanures		Dans le cas du cyanure de mercure, opérer sur une portion de la liqueur réservée à cet effet, après le traitement par H ² S dans la recherche des métaux (p. 115 et faire l'essai comme plus haut, en la présence ou en l'absence des ferro et ferricyanures	Cyanure de mercure	
			La liq. distillée a l'odeur d'amandes amères; ajouter de la potasse, du sulfate ferreux et du perchlorure de fer, puis HCl. On a du bleu de Prusse.																		
	La liq. prim. ne précipite en bleu ni les sels de proto, ni ceux de peroxyde de fer	Cyanures simples																			
	Elle précipite en bleu les sels de peroxyde de fer	Ferrocyanures																			
	Elle précipite en bleu les sels de protoxyde de fer	Ferricyanures																			
	Pour reconnaître les cyanures simples en présence des ferro et ferricyanures, ajouter à la liq. prim. froide acidulée du carbonate de chaux précipité, et faire passer ensuite très lentement dans la liqueur, chauffée vers 40 à 50° de l'ac. carbonique que l'on recueille, ainsi que celui provenant du carbonate de chaux, dans la potasse sur laquelle on essaie ensuite la réaction du bleu de Prusse	Cyanures en présence des ferro et ferricyanures																			
	Dans le cas du cyanure de mercure, opérer sur une portion de la liqueur réservée à cet effet, après le traitement par H ² S dans la recherche des métaux (p. 115 et faire l'essai comme plus haut, en la présence ou en l'absence des ferro et ferricyanures	Cyanure de mercure																			
	<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 60%;">Neutraliser à chaud par le carbonate de Ca précipité, filtrer. Ajouter une goutte de perchlorure de fer neutre, étendu, à une portion; il se produit à froid une coloration rouge foncé, à chaud un pr. ocreux, et si le perchlorure de fer n'est pas en excès, la liqueur se décolore.</td> <td style="width: 25%;"></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Faire bouillir une autre portion avec du nitrate d'Ag; pr. noir d'argent réduit. — Evaporer à sec une autre portion et chauffer avec S²OH² et alcool; dégagement d'éther formique (odeur de rhum)</td> <td style="text-align: right;">Formiates</td> </tr> <tr> <td></td> <td>On obtient dans l'essai précédent un dégagement d'éther acétique (odeur); évaporer à sec le reste et calciner le résidu mélangé à de l'acide arsénieux; odeur de cacodyle</td> <td style="text-align: right;">Acétates</td> </tr> </table>		Neutraliser à chaud par le carbonate de Ca précipité, filtrer. Ajouter une goutte de perchlorure de fer neutre, étendu, à une portion; il se produit à froid une coloration rouge foncé, à chaud un pr. ocreux, et si le perchlorure de fer n'est pas en excès, la liqueur se décolore.			Faire bouillir une autre portion avec du nitrate d'Ag; pr. noir d'argent réduit. — Evaporer à sec une autre portion et chauffer avec S ² OH ² et alcool; dégagement d'éther formique (odeur de rhum)	Formiates		On obtient dans l'essai précédent un dégagement d'éther acétique (odeur); évaporer à sec le reste et calciner le résidu mélangé à de l'acide arsénieux; odeur de cacodyle	Acétates											
	Neutraliser à chaud par le carbonate de Ca précipité, filtrer. Ajouter une goutte de perchlorure de fer neutre, étendu, à une portion; il se produit à froid une coloration rouge foncé, à chaud un pr. ocreux, et si le perchlorure de fer n'est pas en excès, la liqueur se décolore.																				
	Faire bouillir une autre portion avec du nitrate d'Ag; pr. noir d'argent réduit. — Evaporer à sec une autre portion et chauffer avec S ² OH ² et alcool; dégagement d'éther formique (odeur de rhum)	Formiates																			
	On obtient dans l'essai précédent un dégagement d'éther acétique (odeur); évaporer à sec le reste et calciner le résidu mélangé à de l'acide arsénieux; odeur de cacodyle	Acétates																			
	Au résidu, ajouter de la tournure de cuivre et de l'ac. sulfurique concentré, s'il est nécessaire; dégagement de vapeurs nitreuses. On peut aussi essayer l'ac. sulfurique et le sulfate ferreux sur la liqueur transformée, s'il y a lieu, en sel sodique (5)	Azotates																			

(1) Il peut se précipiter de l'ac. borique, silicique, qu'on isolera pour les caractériser.

(2) Dans certains cas et surtout en présence des sulfites, le dépôt de soufre ne se produit que lentement; on l'activera en chauffant.

(3) Si la liq. prim. précipite en bleu les sels de proto ou de peroxyde de fer, on devra distiller un vol. notable pour mettre en liberté l'ac. cyanhydrique des ferro et ferricyanures.

(4) S'il y a des sulfures, des sulfites ou hyposulfites, il faut, avant de rechercher l'ac. formique, distiller un volume suffisant pour que la liqueur ne contienne plus d'ac. sulfhydrique ou sulfureux, et qu'une goutte de teinture d'iode ne soit plus décolorée par une partie.

(5) S'il y a en même temps des bromures, iodures avec lesquels l'ac. sulfurique donne du Br et de l'I, les précipiter par un excès de sulfate d'Ag. — S'il y a des chlorates qu'on reconnaît par la coloration jaune produite par l'ac. sulfurique, les transformer auparavant en chlorures, par une calcination modérée après neutralisation par la potasse, si la liqueur est acide.

113. Le deuxième tableau est relatif à la recherche des acides minéraux fixes, ou moins volatils, pouvant former avec les terres des sels insolubles (y compris l'acide oxalique). Ces acides seront recherchés soit dans la liqueur primitive (LP), soit dans la portion réservée à cet effet (p. 115) de la liqueur filtrée (LS) obtenue dans la recherche des métaux après la précipitation par l'hydrogène sulfuré.

Recherche des acides dans un mélange de sels dissous.

ACIDES MINÉRAUX FORMANT DES SELS TERREUX INSOLUBLES

Ajouter à une p. de LP *HCl dilué et BaCl²* (ou s'il y a Pb, Ag ou Hg au min. de l'ac. azotique dilué et de l'azotate de Ba).— Il se forme un *précipité*.

Faire bouillir ce précipité avec une sol. de *carbonate de K* : évaporer la liq. filtrée à sec, après addition d'un excès de *HCl*, reprendre par l'eau. La liq. donne avec un *sel de Ba* un pr. insoluble dans *HCl dilué* (1)

Sulfates.

Chauffer légèrement avec du *molybdate d'amm.* 2 ou 3 gites de LS (après destruction, s'il y a lieu, des mat. org.). — Pr. *jaune*

Phosphates.

En l'absence de l'ac. phosphorique, rechercher l'ac. oxalique sur une p. de LS (avant destruction, s'il y a lieu, des mat. org. et peroxydation du fer), en versant *HCl + CaCl²*. S'il se produit un précipité (silicate, fluorure, sulfate), en ajouter un excès. Dans la liq. restée limpide ou filtrée, verser un excès d'*acétate de Na...* *Précipité blanc, ténu, se formant lentement.*

En présence de l'ac. phosphorique, ou même de l'absence de cet acide, et si on n'a pas eu de résultat positif dans l'essai précédent (2), ajouter à une p. de LS un *grand vol.*, d'une sol. de *carbonate de Na* ; ajouter un excès de *NaS* et faire bouillir dans une capsule de porcelaine la liq. avec le précipité, de manière à réduire à un petit vol. Filtrer. Rechercher l'ac. oxalique comme plus haut, dans la liqueur acidifiée, avec *CaCl²* et de l'*acétate de Na*.....

Oxalates.

Sur une p. de LP, on caractérise l'ac. silicique par la production de fluorure de silicium, avec *CaFl² précipité* et *SO⁴H²*, dans un *creuset de platine* (p. 146).

Une partie additionnée de *HCl*, évaporée à sec et reprise par l'eau acidulée laisse un résidu insoluble de silice.....

Silicates.

Une p. de LP ou de LS donne du fluorure de silicium avec *de la silice* ou un *silicate* et *SO⁴H²* (p. 148).....

Fluorures (3).

Evaporer à sec une p. de LS. Ajouter au résidu *SO⁴H²* et de l'*alcool méthylique* et enflammer. Flamme verte.....

Borates.

(1) Ce dernier essai sera inutile si la recherche de l'ac. silicique donne un résultat négatif, et la production d'un pr. barytique insol. dans *HCl* pourra suffire pour caractériser l'ac. sulfurique.

(2) Voir la 2^e remarque.

(3) Ou **Hydrofluosilicates**, si l'on trouve en même temps de la silice.

REMARQUES. -- 1° La recherche de l'*acide phosphorique* ne pourra être faite sur la liqueur primitive qu'en l'absence de l'*acide arsénique*.

La réaction du molybdate d'ammoniaque étant empêchée par beaucoup de substances organiques, on devra, s'il y a lieu, détruire au préalable ces dernières dans la liqueur filtrée après le traitement par l'hydrogène sulfuré.

2°. L'*acide oxalique* pourra être recherché, soit dans la liqueur primitive soit dans la liqueur traitée par l'hydrogène sulfuré, avant la destruction des matières organiques, si cette destruction doit être faite, ainsi qu'avant la peroxydation du fer par l'*acide azotique* qui ferait disparaître l'*acide oxalique* surtout si le mélange contenait du manganèse.

Dans le cas où le mélange contient à la fois du chrome à l'état d'*acide chromique* et de la baryte, la recherche de l'*acide oxalique* ne pourra être faite sur la liqueur primitive, le chromate de baryte étant insoluble dans l'*acide acétique*, mais seulement dans la liqueur acide où l'*acide chromique* a été réduit par l'hydrogène sulfuré et transformé en sel de sesquioxyde de chrome.

Lorsque le premier essai indiqué dans le tableau pour la recherche de l'*acide oxalique* a donné un résultat négatif, le second essai est naturellement inutile, si le carbonate et le sulfure de sodium ne donnent pas de précipité.

3°. L'*acide borique* ne pourra être recherché dans la liqueur primitive par la coloration de la flamme, qu'en l'absence du cuivre.

114. Le troisième tableau est relatif aux hydracides et aux acides oxygénés du chlore.

L'élimination des acides qui figurent dans le tableau précédent n'est pas nécessaire pour la recherche des *chlorures*, *bromures* et *iodures*.

Au contraire, parmi les acides que nous avons déjà eu à rechercher d'après le premier tableau, la présence d'un certain nombre peut gêner la recherche des acides qui figurent dans le troisième tableau.

L'*acide sulfhydrique* donnerait avec l'azotate d'argent un précipité noir de sulfure ; de plus, une proportion notable de sulfures pourrait être une cause d'erreur dans la recherche des bromures et des iodures. On l'éliminera facilement, en faisant bouillir la liqueur primitive, après addition d'acide sulfurique ou azotique.

L'*acide sulfureux* et l'*acide hyposulfureux* présenteraient le même inconvénient que le précédent pour la recherche des bromures et des iodures. En outre, les hyposulfites donnent avec les sels d'argent un précipité se transformant rapidement en sulfure noir. On les éliminera de la même manière, si on les a déjà caractérisés, en prolongeant un peu plus l'ébullition, et en séparant par filtration le soufre mis en liberté dans le cas des hyposulfites.

On devra également éliminer l'*acide cyanhydrique*, qui donne avec les sels d'argent un précipité insoluble dans l'acide azotique étendu. En outre, la présence d'une grande proportion de cyanure pourra empêcher la recherche du chlore, en présence du brome et de l'iode, par suite d'une production d'acide chlorhydrique et de chlorure de cyanogène. Il sera facile de chasser cet acide si l'on n'a l'affaire qu'à des cyanures simples, par évaporation suffisamment prolongée du liquide essayé, additionné d'acide sulfurique, ou, si le mélange contient des *ferro* ou *ferricyanures*, en recueillant le liquide distillé après addition d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs d'acide sulfurique, ajoutant de l'eau dans la cornue et distillant de nouveau ; les liqueurs distillées réunies sont enfin concentrées par évaporation. -- Dans le cas du *cyanure de mercure*, on opérera sur une portion de la liqueur réservée après le traite-

ment par l'hydrogène sulfuré, dans la recherche des métaux (p. 115), l'acide cyanhydrique y est contenu à l'état libre et sera facilement chassé par l'ébullition.

Après élimination, s'il y a lieu, de ces derniers acides, on pourra le plus souvent, si l'on constate, sur une petite portion de la liqueur primitive, la production par l'*azotate d'argent* d'un précipité insoluble dans l'*acide azotique*, se dispenser de précipiter la totalité des hydracides à l'état de sels d'argent et de les régénérer ensuite comme on le fait généralement.

On recherchera d'abord, par l'*eau de chlore*, s'il y a des bromures et des iodures, ce qui peut toujours se faire sur une autre petite portion de la liqueur primitive, et, en l'absence de ces derniers, les chlorures seront suffisamment caractérisés par la production d'un précipité d'argent insoluble dans l'*acide azotique*.

En présence des bromures et iodures, la recherche des chlorures peut être faite directement sur la liqueur primitive, sauf lorsque cette dernière contient des quantités notables de *sels ammoniacaux* ou de *composés organiques*, qui peuvent empêcher la mise en liberté du chlore par le permanganate. D'autre part si la liqueur peut renfermer des *chlorates*, ces derniers donneraient lieu à une erreur en sens contraire et la présence possible des chlorates doit toujours être admise, si l'on n'a aucun renseignement sur la composition de la liqueur. Il sera donc nécessaire, dans ces trois cas, pour la recherche des chlorures, de séparer les hydracides à l'état de sels d'argent, et de les régénérer en traitant ces derniers par l'hydrogène sulfuré.

Recherche des acides dans un mélange de sels dissous

HYDRACIDES ET ACIDES OXYGENES DU CHLORE

A quelques gouttes de la liq. prim. complètement débarrassée, s'il y a lieu, des *ac. sulphydrique, sulfureux, hyposulfureux* et *cyanhydrique*, ajouter un excès d'*ac. azotique* et de l'*azotate d'argent*. S'il se forme un *pr.*, on a à rechercher dans cette liqueur les *acides iodhydrique, bromhydrique* et *chlorhydrique*.

Ajouter du *sulfure de carbone* à une p. de la liq. contenue dans un tube et verser gtte à gtte de l'*eau de chlore*, en agitant : dès la première goutte, le sulfure prend une coloration violette

Iodures
Bromures

Le sulfure de carbone ne se colore pas en violet, mais en b.u. S'il s'est produit une coloration violette, continuer à ajouter de l'*eau de chlore*, goutte à goutte, en agitant fortement ; la coloration violette devient plus intense, puis, plus claire, et le sulfure de carbone ne se décolore pas, comme cela a lieu dans les iodures seuls, mais la teinte violette est remplacée par une teinte brune

Bromures (1)
et
Iodures

en l'absence des bromures et iodures. La présence de l'*ac. chlorhydrique* est caractérisée par la production déjà constatée d'un *pr.* par l'*azotate d'Ag* en liq. azotique.

Recherche de l'acide chlorhydrique.

en présence des bromures et iodures.

Prendre environ 10 cc. de la liq. ou en amener une p. à ce volume par évaporation ou par dilution. Distiller avec 5 cc. d'un mélange à vol. égaux d'*ac. sulfurique* et d'eau et 10 cc. d'une sol. saturée de *permanganate de K*. Les produits dégagés sont recueillis dans une sol. acide d'*aniline* et d'*orthotoluïdine* (p. 166). Coloration violette ou noire.

et en présence de q. notables de sels ammoniacaux de comp. organiques ou de chlorates.

Faire le *pr.* d'argent avec une p. de la liq. additionnée d'*ac. azotique* ; le séparer par un filtre (en conservant la liq. pour la recherche de l'*ac. chlorique*), le laver et le traiter par H^2S . Chasser l'excès de ce dernier par l'ébullition, filtrer, concentrer la liq. de manière à la réduire à environ 10 cc. et continuer comme dans le cas précédent

Chlorures

Après avoir, s'il y a des *chlorures, bromures* et *iodures*, ajouté à une p. de la liq. de l'*ac. azotique* et un excès d'*azotate d'Ag*, et filtré, ajouter un petit excès de *carbonate de Na*, filtrer, évaporer et calciner le résidu, reprendre par l'eau, saturer par l'*acide azotique* et ajouter de l'*azotate d'Ag*. — *Pr. blanc*..... Chlorates (2)

(1) Si le résultat est douteux, opérer ainsi qu'il a été dit p. 172.

(2) Ou *Perchlorates*, si la liq. prim. n'est pas colorée par l'*ac. sulfurique* concentré (voir p. 173 les autres caractères distinctifs des chlorates et perchlorates).

Remarque. -- Si l'on dispose d'une assez grande quantité de liqueur, on pourra avant de rechercher les chlorures en présence des bromures et iodures, rechercher les chlorates, sur une portion, et, si l'on constate l'absence de ces derniers, faire la recherche des chlorures sur la liqueur primitive, ce qui dispense de faire le traitement du précipité d'argent pour régénérer les hydracides, en l'absence de quantités notables de sels ammoniacaux et de composés organiques.

115. — Recherche des acides dans un mélange de sels dissous.

ACIDES FORMES PAR LES OXYDES DES METAUX DEJA CARACTERISES DANS LA RECHERCHE DES BASES

(Les acides de ce tableau ne sont à rechercher que si l'on a déjà caractérisé, dans la recherche des bases, As, Cr, Mn ou des métaux formant des oxydes indifférents tels que Sn, Sb, etc. — En outre, les acides du *chrome* et du *manganèse* ne seront recherchés que si leur présence est indiquée par la coloration de la liq. prim. et de la liq. obtenue après le traitement par le carbonate de Na).

La liq. prim. acidulée a donné par H ² S du sulfure d'arsenic.	immédiatement . . . la précipitation a dû être terminée à chaud.	Arsenites Arsenates
Si la liq. prim. précipite par le carbonate de Na, en verser un grand excès dans une p. Faire bouillir qq. minutes et filtrer, ou mieux, séparer la liq. par décantation, s'il y a Mn. — Si la liq. ne précipite pas, ajouter un petit excès de carbonate de Na, si elle n'a pas une réaction alcaline.	La liq. alcaline est verte et rougit par les acides, ou rouge vif et verdit à chaud par les alcalis. Chauffée avec de l'alcool elle donne de l'oxyde salin de Mn et se décolore . . .	Manganates Permanganates ⁽¹⁾
	La liq. alcaline est jaune; l'alcool ne la réduit pas à chaud, mais seulement après addition d'un excès de SO ⁴ H ² . Chauffer le mélange. Coloration violette ou verte des sels de Cr ² O ³ . — Une p. de la liq. alcaline, additionnée d'un excès d'azotate de Pb, d'un excès de soude et filtrée, donne, par addition d'un excès d'ac. acétique, un pr. jaune de chromate de plomb . . .	Chromates
	La liq. alcaline est verte, ou rouge, ou rouge orangé; à chaud, l'alcool donne de l'oxyde salin de Mn et une liq. jaune, qui, après filtration, donne les réactions précédentes de l'ac. chromique.	Chromates et Manganates ou Permanganates
Si on a trouvé CrO, rechercher Cr ² O ³ sur une p. de la liq. prim. acidulée par l'ac. acétique, si elle est alcaline, additionnée d'azotate de Na, si elle est acide. Ajouter un sel de plomb en excès, et filtrer; Cr ² O ³ passe dans la liqueur, séparé de CrO ² . . .		Sesquioxyde de chrome
Le liqueur primitive n'est pas acide; elle est généralement alcaline, et on a trouvé Sn au max., Sb, Al, Zn. Ces métaux existent à l'état de stannates, antimonites ou antimoniales, aluminates, zincates. (Il sera inutile dans les résultats de l'analyse de les désigner autrement que par leurs oxydes (p. 140) . . .		Sels formés par les oxydes indifférents

(1) On distinguera les deux acides d'après la couleur de la liq. prim. — Les manganates ne peuvent exister dans une liq. acid., ni le manganèse à l'état de sel de protoxyde dans une sol. en même temps que les ac. manganique et permanganique.

Remarques. -- 1° S'il y a à la fois, dans une liqueur acide, des *sels de baryte* et de l'acide chromique, le carbonate de soude déterminera d'abord une précipitation de chromate de baryte, mais ce dernier sera très rapidement transformé, par l'ébullition avec un *excès* de carbonate alcalin, en carbonate de baryte et en chromate alcalin. Si les liqueurs sont étendues, on les concentrera, en prolongeant l'ébullition après addition de carbonate de soude.

2° S'il y a à la fois des *sels de plomb* et de l'acide chromique, ce qui ne peut avoir lieu que dans une liqueur alcaline ou très acide, il pourra se précipiter d'abord du chromate de plomb. Après une ébullition de quelques minutes en présence d'un *excès* de carbonate alcalin, l'acide chromique entrera en solution soit tout entier à l'état de chromate alcalin, si l'ébullition a été assez prolongée pour que tout le plomb soit précipité à l'état de carbonate, soit en partie à l'état de chromate alcalin, en partie à l'état de chromate de plomb dissous dans le carbonate alcalin. La présence du chromate de plomb dissous dans la liqueur ne gênera pas la recherche de l'acide chromique.

3° Le traitement des sels métalliques par un excès de carbonate alcalin effectué dans la recherche des acides chromique, manganique, permanganique, ne détermine pas une précipitation complète des oxydes basiques, par suite de la formation de carbonates doubles, un peu solubles dans l'eau, et dont la présence est généralement indiquée par la coloration de la liqueur filtrée. La précipitation complète des oxydes basiques ne serait obtenue qu'après la neutralisation exacte par un acide. Cette neutralisation doit être faite avec précaution, en n'ajoutant à la fin que de l'acide dilué, goutte à goutte dans la liqueur bouillante ; il est bon de conserver quelques gouttes de liqueur alcaline; que l'on ajouterait si l'on avait légèrement dépassé la saturation. On obtient ainsi, après une deuxième filtration, une liqueur complètement débarrassée des oxydes basiques. Cette

neutralisation exacte n'est pas indispensable et, même, dans le cas de la présence simultanée du plomb et de l'acide chromique, il vaut mieux ne pas l'effectuer, car si l'action du carbonate alcalin n'a pas été prolongée, la liqueur alcaline peut contenir en solution du chromate de plomb non transformé en carbonate, qui se séparerait pendant la neutralisation.

En présence des *acides organiques*, tels que l'acide tartrique, citrique, etc., et de beaucoup de *composés organiques*, un assez grand nombre de métaux, tels que l'antimoine, le mercure, le platine, le bismuth, le cuivre, le fer, le chrome, l'aluminium, le nickel, le cobalt, ne sont pas précipités ou sont précipités incomplètement par les carbonates alcalins. On ne devra donc pas, s'il y a des substances carbonisables, s'étonner de retrouver ces métaux dans la liqueur traitée par le carbonate de soude. Mais leur présence n'empêche pas la recherche de l'*acide chromique*, surtout par la production de 'chromate de plomb. Cet acide, du reste, ne pourra guère exister dans ce cas, que dans une liqueur primitive alcaline. Quant aux *acides du manganèse*, ils ne peuvent, en présence de substances organiques, exister, du moins au bout d'un certain temps, ni en liqueur acide, ni en liqueur alcaline.

116. -- On recherchera enfin les acides organiques (*tartrique, citrique*), lorsque les essais préliminaires auront montré dans le mélange primitif la présence de composés organiques carbonisables.

Cette recherche se fait fréquemment en séparant ces acides sous la forme de précipités barytiques ou plombiques. Nous avons vu (p. 175 et 182) que cette précipitation, surtout celle du sel barytique, est empêchée par une quantité un peu notable de tous les sels métalliques, alcalins et ammoniacaux. En outre le tartrate et surtout le citrate de baryte ne sont pas précipités en liqueur très diluée, même en l'absence de sels, étrangers pour le citrate. On obtient donc toujours un résultat

absolument négatif dans la recherche des acides tartrique et citrique, s'ils se trouvent en petites proportions et en présence d'une assez grande quantité de sels étrangers, et les procédés de séparation de ces acides par précipitation directe ne donnent de résultats que dans les cas où ces acides pourraient généralement être caractérisés sans séparation préalable, dans le mélange primitif.

Nous en ferons donc la recherche directement quand la liqueur ne contiendra pas de corps empêchant complètement leurs réactions, et si l'essai ne donne pas de résultat, nous chercherons, non à les isoler dans un précipité de tartrate ou de citrate défini, mais à éliminer les corps dont la présence, si elle n'empêche pas la recherche de ces acides, lorsqu'ils sont en proportion assez grande, la gênent plus ou moins, quand cette proportion diminue.

Nous effectuerons cette élimination par un procédé qui peut servir également à l'extraction de petites quantités d'acides tartrique et citrique, fondé sur la solubilité des sels terreux de ces acides dans les sels ammoniacaux, et l'insolubilité toute spéciale des sels basiques qu'ils peuvent former à chaud, en présence d'un excès de chaux et en l'absence de sels ammoniacaux.

Nous caractériserons l'acide tartrique par la production de l'acide citrique, par le procédé Denigès (p. 182).

Si la liqueur contient des métaux précipitables en liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, on les élimine au préalable. Les essais peuvent être faits d'une manière plus ou moins rapide, suivant la nature et la proportion des corps qui restent dissous après le traitement par l'hydrogène sulfuré, et qui peuvent empêcher la précipitation de la *crème de tartre* (sels étrangers), ou la réaction colorée donnée par la *résorcine* et l'*acide sulfurique* (acide nitrique, sels de fer), ou la production de l'*acide acétone dicarbonique* et de sa combinaison avec

le *sulfate mercurique* (chlorures, bromures, iodures, quantité notable de nitrates, grande proportion de sels ammoniacaux).

Recherche des acides dans un mélange de sels dissous.

ACIDES ORGANIQUES

(La liqueur contient des produits *carbonisables*). On effectue la recherche sur la liq. séparée, dans la recherche des bases, des métaux précipitables par H_2S , débarrassée de H_2S par ébullition et avant la peroxydation du fer par l'ac. azotique. Si la liqueur contient du fer, on l'éliminera aussi par H_2S , pour la recherche de l'acide tartrique, après avoir ajouté de l'acétate de soude (1). (On vérifiera que la liqueur filtrée ne précipite plus par H_2S , après addition d'une nouvelle quantité d'acétate).

Acide citrique. -- Si la liq. contient *HCl*, *HBr*, *HI* ou leurs sels, les éliminer par un excès de SO_4Ag_2 (après neutralisation par SO_4H_2 , si elle est alcaline) et rechercher l'ac. citrique par le *procédé Denigès* (p. 182) dans la liq. filtrée. -- S'il y a une grande q. de sels ammoniacaux, on élimine auparavant AzH_3 par la soude à l'ébullition et l'on sature par un léger excès de SO_4H_2 .

En présence d'une grande q. de nitrates, on les élimine, en même temps que les *chlorures*, *bromures*, *iodures*, de la manière suivante : si la liq. n'est pas acide, ou si elle est acide et si on a constaté sur une petite p. qu'elle ne précipite pas par $CaCl_2$, AzH_4Cl en grand excès, et AzH_3 , on ajoute à une p. un excès de *chaux éteinte* et l'on porte à l'ébullition que l'on prolonge, s'il y a des sels ammoniacaux, en ajoutant de la chaux et, au besoin, de l'eau, *jusqu'à ce que toute odeur d'ammoniaque ait disparu*. Le pr. qui a pu se former, mélangé avec l'excès de chaux, est séparé par filtration, lavé avec de l'eau de chaux bouillante; s'il y a des chlorures, on prolonge le lavage jusqu'à ce que la liq. filtrée ne donne plus, après addition d'ac. azotique, qu'un trouble peu marqué avec le *nitrate d'Ag*. On le traite enfin par SO_4H_2 étendu, jusqu'à réaction acide, on filtre et l'on recherche l'ac. citrique dans la liq. Il est bon, auparavant, d'éliminer les dernières traces de chlorures, en agitant avec un peu de SO_4Ag_2 et filtrant. -- Si le liq. est acide et précipite par $CaCl_2$, AzH_4Cl et AzH_3 , on les ajoute en excès et l'on sépare le pr. que l'on conserve. Dans la liq. on recherche l'ac. citrique, comme dans le cas précédent, et si l'on a un résultat négatif, on le recherche également dans le pr. ammoniacal, dans lequel, si ce pr. est considérable, l'ac. citrique peut avoir été entraîné ; après l'avoir lavé pour entraîner les nitrates et les chlorures, on le traite par un excès de SO_4H_2 , on filtre et l'on recherche l'ac. citrique dans la liq.

Ac. tartrique. -- On le recherche directement par la réaction de Moelher (p. 179), en l'absence des *nitrates*. S'il y a des nitrates, et si l'on a procédé à la recherche de l'ac. citrique après élimination des nitrates, on fera l'essai sur une ou deux gttes de la liq. obtenue en traitant par SO_4H_2 le pr. calcique formé te chaud. (L'ac. tartrique se retrouve dans ce pr., même dans des cas où l'ac. citrique a été complètement entraîné par le pr. ammoniacal.

On pourra aussi essayer la réaction après avoir séparé l'acide tartrique à l'état de crème de tartre.

La recherche de l'acide tartrique par la production de *crème de tartre* se fera, ainsi qu'il a été dit p. 178) pour la recherche des petites q. d'acide tartrique. Si l'on a fait les sels basiques de chaux, on peut aussi faire l'essai de le même manière sur la liq. obtenue en traitant ces derniers par SO_4H_2 étendu. On procédera ainsi, particulièrement, pour caractériser l'acide tartrique par la production de crème de tartre, en présence de l'ac. *borique*.

(1) Il sera bon, si la liqueur contient une grande proportion d'acide sulfurique, de faire, à ce moment, avant l'addition de l'acétate de soude, la neutralisation partielle pas la baryte que l'on devrait faire plus tard pour la recherche de l'acide tartrique par production de crème de tartre, d'après la p. 178.

La marche précédente permet de caractériser, dans un mélange, de très petites quantités d'acides tartrique et citrique. Si la proportion des sels étrangers est très considérable, surtout si ces sels sont de nature à donner un abondant précipité par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque, on obtient des résultats encore plus précis en éliminant la plus grande partie de ces sels ; la liqueur réduite, par évaporation au bain-marie, à un petit volume, est acidulée, si elle n'est pas acide, par de l'acide sulfurique. On sépare, le lendemain, le précipité qui a pu se former et les cristaux qui se sont déposés et l'on fait la recherche des acides organiques dans la liqueur.

CHAPITRE XIX

RECHERCHE DES ACIDES DANS UN MELANGE DE SELS INSOLUBLES DANS L'EAU ET DANS LES ACIDES

117. On opère comme dans le cas d'un sel simple (ch. XVII). Sous l'influence des carbonates alcalins, les acides passent à l'état de sels alcalins et sont recherchés dans la solution filtrée.

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	1
CHAPITRE PREMIER. Réactifs	3
-- II. Opérations diverses usitées dans l'analyse qualitative	21
-- III. Essais par voie sèche	26
-- IV. Dissolution et essais préliminaires	37
-- V. Marche générale dans la recherche des métaux par voie humide	40
-- VI. Détermination de la base d'un sel simple	50
-- VII. Détermination de la base d'un sel simple soluble dans l'eau	51
-- VIII. Caractères des métaux	53
Argent	53
Plomb	54
Mercure	55
Or	56
Etain	56
Arsenic	57
Antimoine	59
Cadmium	62
Platine	62
Cuivre	63
Bismuth	65
Fer	65
Aluminium	67
Chrome	68
Nickel	71
Cobalt	75
Zinc	82
Manganèse	87
Calcium	91
Baryum	92
Strontium	93
Magnésium	95
Ammoniaque	95

	Potassium	97
	Sodium	98
	Lithium	100
-- IX.	Détermination du métal d'un sel simple insoluble dans l'eau et soluble dans les acides	101
-- X.	Détermination du métal d'un sel simple insoluble dans l'eau et dans les acides	103
-- XI.	Recherche des métaux dans un mélange de sels dissous	107
-- XII.	Recherche, des métaux dans un mélange de sels insolubles dans l'eau et dans les acides	136
-- XIII.	Détermination des acides	137
-- XIV.	Détermination de l'acide d'un sel simple soluble dans l'eau	142
-- XV.	Caractères des principaux acides	146
	Carbonates	146
	Sulfures	146
	Azotites	146
	Sulfites	148
	Hyposulfites	149
	Cyanures	149
	Formiates	150
	Acétates	151
	Azotates	152
	Sulfates	154
	Oxalates	154
	Phosphates	156
	Silicates	158
	Fluorures	159
	Borates	161
	Chlorures, bromures, iodures	163
	Chlorates et perchlorates	173
	Arsénites et arséniates	174
	Chromates, manganates, permanganates	174
	Sels formés par les oxydes indifférents	174
	Tartrates	174
	Citrates	180
-- XVI.	Détermination de l'acide d'un sel simple insoluble dans l'eau et soluble dans les acides	185
-- XVII.	Détermination de l'acide d'un sel simple insoluble dans l'eau et dans les acides	188
-- XVIII.	Recherche des acides dans un mélange de sels dissous.	189
-- XIX.	Recherche des acides dans un mélange de sels insolubles dans l'eau et dans les acides	202

Imprimeries MONCE, & Cie
6, rue Houzeau-Muiron, REIMS



G. DOIN et C^{ie}
EDITEURS
22 r.R.