

**TABLEAUX**  
**D'ANALYSE QUALITATIVE**

**Par M. L. PRUNIER,**

CHARGÉ DU COURS DE CHIMIE ANALYTIQUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE



## AVANT-PROPOS

---

De nos jours, la Chimie analytique ne se contente plus de garder dans les applications techniques la large place qu'elle a de tout temps occupée. Nous la voyons pénétrer peu à peu dans le domaine de la pratique générale et finalement arriver dans le détail journalier de la vie.

Plus que jamais, par conséquent, son étude est à l'ordre du jour. Mais cette étude, si importante dans son objet, comme dans ses résultats, il faut bien reconnaître qu'elle présente certains côtés arides et de sérieuses difficultés, surtout pour les commençants.

Les tableaux d'analyse qualitative que nous publions ici ont été dressés en vue de servir de guide aux premiers pas de ceux qui commencent, au laboratoire, l'étude de l'analyse chimique.

Déjà, ces tableaux ont été mis entre les mains d'un certain nombre d'élèves; ils leur ont été présentés et expliqués à la leçon, en même temps que nous en avons vérifié devant eux et avec eux le fonctionnement dans tous ses détails.

Le point de départ est tiré des tableaux classiques de Balard, qui ont formé tant de générations de chimistes. Il a suffi, dans la plupart des cas, de les mettre au courant de l'état actuel de la science.

L'esprit général, et jusqu'au mécanisme fondamental de ces tableaux a donc été soigneusement conservé. Toutefois quelques additions ou modifications étaient devenues nécessaires afin d'en rendre le maniement plus commode aux élèves.

En premier lieu, nous avons adopté la division de la recherche des bases par groupes de métaux, ce qui permet de fractionner le tableau d'ensemble, tout en lui conservant la clarté qui constitue le principal avantage de ce mode de représentation.

Dans chaque groupe, les composés qu'il s'agit de reconnaître sont divisés en deux catégories suivant qu'ils sont usuels ou rares. Les premiers sont mis en avant d'une

manière toute spéciale et l'ensemble du tableau est disposé de façon à conduire avant tout à leur détermination rapide.

Les seconds, recherchés seulement dans des cas exceptionnels, sont presque toujours réunis dans un APPENDICE complémentaire; et, dans tous les cas, le caractère adopté pour le nom de chaque corps est différent selon qu'il appartient à la première ou à la seconde catégorie.

L'effort et l'attention sont donc appelés en premier lieu sur les corps écrits en gros caractères et, pour la première année tout au moins, les élèves feront bien de s'occuper de ceux-là d'une manière à peu près exclusive.

Ayant toujours en vue les conditions dans lesquelles les élèves doivent opérer, nous avons écarté les procédés qui exigent un laps de temps un peu considérable (quelques heures par exemple) pour effectuer une réaction ou une séparation.

Certaines de ces méthodes sont excellentes en elles-mêmes, et dans l'enseignement oral leurs avantages sont soigneusement mis en lumière, mais elles ne sauraient sans inconvénient être proposées à des élèves qui n'ont ordinairement devant eux que quelques heures pour terminer leur analyse.

Enfin nous nous sommes attaché à réduire en quelque sorte au strict nécessaire les tableaux dichotomiques, par lesquels l'élève doit être conduit presque forcément à la détermination proprement dite.

Dans les tableaux, en effet, il importe surtout de ne pas diviser l'attention et de ramener autant que possible l'opération à la simple constatation de deux faits aussi dissemblables que possible.

Mais on sait que, dans la réalité, les choses ne se présentent pas toujours aussi nettement dégagées de toute complication extérieure.

C'est pourquoi nous annexons à chaque tableau :

En premier lieu, les remarques ou indications expérimentales nécessaires pour en assurer le fonctionnement pratique.

En second lieu, un système de vérifications individuelles pour chacun des corps qu'il s'agit de reconnaître.

Ces vérifications, indispensables à des élèves pour leur permettre de se prononcer définitivement, sont, autant que possible, empruntées à un ordre de faits différent ou l'éloigné de celui qui sert de base aux séparations du tableau.

C'est ainsi, par exemple, qu'un ensemble de réactions effectuées par voie humide sera avantageusement contrôlé par un caractère obtenu par voie sèche.

Vingt-deux tableaux, d'étendue et d'importance fort inégales, composent cet abrégé schématique et constituent une série en quelque sorte graduée quant à la difficulté.

Le premier est consacré à une vue d'ensemble.

Le second aux essais par la VOIE SÈCHE; base des essais préliminaires dans la méthode générale.

Les quatorze tableaux qui suivent résument la méthode par VOIE HUMIDE.

Commencant d'abord par indiquer la subdivision en groupes sous l'influence des réactifs généraux, on envisage ensuite la détermination de la base, ou de l'acide d'un sel isolé, ce qui revient à présenter les caractères des sels principaux à la place et dans la forme avec lesquelles il importe que l'élève se familiarise aussi rapidement que possible.

Vient ensuite la détermination des sels mélangés. Ici commencent les difficultés véritables.

Pour la recherche des bases, le tableau général a été fractionné en sept tableaux partiels, correspondant aux sept groupes des métaux.

Ce fractionnement a pour but de faciliter l'usage des tableaux dans les laboratoires où les élèves sont en grand nombre.

Mais pourquoi sept groupes au lieu de six ?

On sait que Balard avait admis un sixième groupe formé des métaux dont les chlorures sont insolubles.

En effet, l'essence même de la science analytique consiste à profiter, quand l'occasion s'en présente, des séparations qui s'appliquent avec une exactitude suffisante à plusieurs corps voisins, pour en faire une catégorie à part, et, au besoin, un groupe nouveau dont l'étude devient dès lors plus facile. Ce n'est pas compliquer, c'est analyser dans le sens étymologique et technique.

Dans ce même ordre d'idées, et d'accord avec un certain nombre d'auteurs, nous ne voyons pas d'inconvénient à admettre un septième groupe formé aux dépens de celui qui résulte de l'action du sulfhydrate d'ammoniaque.

Tel qu'il est constitué dans la méthode de Balard, ce groupe demeure extrêmement chargé comme nombre d'éléments, hétérogène par la composition, difficile et compliqué dans la recherche.

Aussi nous paraît-il avantageux, même pour les débutants, de séparer tout d'abord les *sesquioxides* d'avec les *sulfures* précipitables par le sulfhydrate, et c'est ce qui est réalisé avec une suffisante exactitude par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque, qui laissent la liqueur toute préparée pour la précipitation ultérieure par le sulfhydrate lui-même.

Dans le cas où le problème se complique de la présence des sels insolubles, il est avantageux encore d'alléger cet ensemble de toute la masse des sulfures proprement dits, renvoyés dans un groupe dont la composition désormais fixée, et en quelque sorte normale, permet d'adopter pour le traitement une méthode invariable.

En conséquence, la détermination des éléments précipitables par le chlorhydrate et l'ammoniaque doit se traiter différemment suivant qu'il s'agit des sesquioxides seulement, ou qu'il faut en outre s'occuper des sels terreux insolubles.

Deux tableaux sont donc ici nécessaires.

L'un est applicable aux sesquioxides seulement. Dans ce cas le groupe devient homogène, et c'est ainsi qu'il convient de le présenter aux élèves pour commencer.

Le quatrième tableau envisage le traitement de ce groupe simplifié et en quelque sorte normal.

Il en est autrement dès que les sels terreux insolubles interviennent. C'est là, comme toujours, que les difficultés s'accroissent.

Bien que la complication provenant des sulfures ait été écartée, l'ensemble est loin encore d'être homogène (sesquioxides, acides, métaux terreux, etc.).

Il faut donc changer de méthode ou plutôt il en faut employer plusieurs, si l'on ne veut s'exposer à laisser passer inaperçus des éléments parfois de première importance (phosphate de chaux, etc.).

Un tableau spécial envisage ce cas compliqué qu'il sera prudent pour les élèves de n'aborder qu'après avoir franchi les premières difficultés qui résultent de l'étude des groupes régulièrement constitués.

Nous plaçons dès lors ce tableau à la fin de la série qui concerne la recherche des bases, en l'intitulant Groupe IV (*bis*), ce qui signifie qu'il est destiné à compléter la recherche ébauchée seulement dans le premier tableau du groupe IV.

D'autre part, c'est une véritable analyse spéciale enclavée dans la méthode générale et qui comporte la détermination de métaux appartenant à quatre groupes différents, en même temps que d'acides variés, et même organiques (oxalate), qui doivent être caractérisés à cet endroit, puisqu'on est exposé à ne plus les rencontrer dans la suite de l'analyse.

A ce point de vue c'est aussi une transition toute marquée qui conduit aux tableaux de la détermination des acides mélangés.

La reconnaissance des acides, dans un mélange de sels dissous, reste toujours l'un des problèmes les plus ardues de l'analyse qualitative. Deux tableaux sont consacrés à cette recherche. Le premier n'envisage que les acides usuels. Le second tient compte de certains acides plus rares.

Quand il s'agit d'acides, la séparation des groupes est beaucoup moins nette que pour les bases. Il pourrait donc y avoir inconvénient à fractionner les tableaux.

Dans ceux qui sont consacrés à ce sujet, on trouvera certaines modifications ayant pour objet de parer soit à la précipitation incomplète de quelques acides à l'état de sels de baryte (sulfite, hyposulfite, etc.), soit aux perturbations qui résultent de la présence des acides les moins oxygénés du chlore, du soufre ou du phosphore quand on vient à précipiter par le nitrate d'argent.

Enfin la dissolution de la substance à analyser et l'examen rapide des principaux sels insolubles dans les acides terminent ce qui a trait à la voie humide.

Comme spécimen de MÉTHODE MIXTE nous donnons un abrégé de l'analyse pyrognostique de M. Bunsen, dont les résultats rapides et parfois si concluants viennent combler heureusement plusieurs lacunes de la méthode générale.

Quant à l'analyse organique, on sait que l'analyse immédiate ne peut guère se résumer dans des tableaux élémentaires.

Nous nous contentons de deux tableaux très simplifiés, consacrés aux alcalis et acides organiques les plus usuels, envisagés surtout comme complément des recherches minérales du même genre.

On ne trouvera pas ici de tableaux pour l'analyse biologique, qui n'est en somme à l'heure actuelle qu'un recueil de procédés spéciaux.

Nous n'en donnons pas non plus pour l'ANALYSE DES GAZ qui vient d'être récemment traitée avec détails dans cette Encyclopédie par M. Ogier. Nous y renvoyons le lecteur.

Malgré tout le soin apporté dans le choix et l'agencement des réactions, nous ne saurions nous faire l'illusion de croire que la méthode, telle que nous la résumons ici, ait dit son dernier mot, ni que l'ensemble soit exempt de lacunes.

Une expérience qui date déjà de près de quinze années, pendant lesquelles nous n'avons pas cessé d'être en contact avec les élèves, nous a montré combien il est difficile de satisfaire à toutes les données du problème.

Il n'est pas, à notre connaissance, de tableaux ou de méthodes élémentaires irréprochables, à moins de les restreindre à un nombre de cas tellement limité qu'ils deviennent impropres à servir dans une recherche courante.

Sans avoir l'ambition d'atteindre la perfection, nous avons cherché à éviter une complication de nature à compromettre la clarté du système, sans tomber dans un exclusivisme trop absolu, ni dans une sélection trop rigoureuse.

D'ailleurs un tableau vaut surtout par la manière dont on le met en œuvre et par les explications dont on l'accompagne. Rien à cet égard ne saurait suppléer l'enseignement oral, la leçon appuyée d'expériences, et la répétition au laboratoire, en prenant soin de montrer les avantages de la méthode, et les circonstances dans lesquelles elle atteint pleinement son but, sans chercher d'autre part à en déguiser les points faibles.

Les quelques observations ou remarques qui accompagnent les tableaux ci-dessous ne sauraient évidemment combler cette lacune, mais la discussion des méthodes, la description des opérations générales, celle des réactifs et de leur emploi, ne peuvent trouver place dans un opuscule de la nature de celui-ci, dont l'application consiste uniquement à guider, au laboratoire, les premiers pas des commençants auxquels il est tout particulièrement destiné. Il mettra sous leurs yeux, au courant même de leur analyse, un abrégé de la méthode pouvant jalonner le chemin à parcourir, et donner des indications suffisantes pour n'être pas obligé à tout instant de feuilleter les ouvrages spéciaux.

Notre plus grand désir serait satisfait si cet opuscule aidait si peu que ce soit

les débutants à traverser sans découragement la période on peut dire ingrate de ce genre d'études : période dans laquelle l'élève quitte les livres pour engager avec la matière une lutte laborieuse et dont il faut que sa persévérance le fasse sortir vainqueur.

Le résultat, il est vrai, en est capital, puisqu'il ne s'agit de rien moins que de s'assimiler la substance de la science elle-même, en ce qu'elle a de plus solide, de plus immédiatement applicable.

Mais, dans cette phase critique, autant les difficultés sont apparentes et nombreuses, autant les progrès sont lents et en quelque sorte insensibles, au moins pour commencer.

On ne saurait donc accumuler trop d'efforts et de soins pour écarter à cet endroit les obstacles, afin, surtout, de ne pas rebuter les élèves.

Les tableaux qui vont suivre n'ont pas d'autre objet : et nous devons maintenant résumer en quelques mots la manière dont les débutants feront bien de les employer.

Il est essentiel de graduer les difficultés de façon à ne jamais proposer aux élèves que des problèmes faciles à résoudre avec un peu de soin et d'attention. C'est pourquoi on évitera toute hâte intempestive ; au besoin même, il ne faudra pas craindre de répéter les choses essentielles, ou de les présenter à nouveau sous des aspects variés.

On commencera donc par répéter les principales réactions des bases ou acides isolés, en s'attachant à préciser les conditions dans lesquelles ces réactions deviennent caractéristiques pour chaque corps, pris d'abord isolément.

En même temps l'élève s'accoutume à opérer aussi par la voie sèche, et à contrôler l'un par l'autre ces deux procédés d'investigation.

Il effectue de la sorte une révision expérimentale et pratique qui le familiarise avec les réactions elles-mêmes, et surtout avec le groupement et les relations des composés qu'il aura plus tard à distinguer les uns des autres.

Ainsi préparé il peut aborder l'étude des mélanges, c'est-à-dire l'analyse proprement dite. Il s'exercera premièrement à reconnaître les bases de deux sels dont les métaux sont pris dans deux groupes différents, puis dans le même groupe.

Enfin, sans sortir des métaux usuels, on les associera d'une manière quelconque.

Une fois maître de ce premier ensemble, il fera sur les acides les plus ordinaires une recherche du même genre.

Plus tard il passera à des analyses déjà plus délicates, telles par exemple que celles où l'on voit intervenir les sels terreux insolubles du groupe IV (*bis*) par exemple.



Enfin et successivement il tiendra compte des métaux qui figurent dans les appendices, ou qui sont inscrits en petits caractères.

Et de même, pour les acides, il envisagera le second tableau dans lequel la complication est plus marquée, en s'aidant au besoin de la méthode pyrognostique, de l'analyse spectrale, etc.

Il terminera par les recherches sur les alcalis et acides organiques, qui sont en quelque sorte le préliminaire de recherches plus rigoureuses encore, celles de la toxicologie par exemple.

C'est alors qu'il se rendra facilement compte non seulement du fonctionnement général de la méthode, mais des conditions qui président aux séparations, les rendant faciles ou incomplètes, et transportant parfois certains corps en dehors de leur place régulière.

A partir de ce moment, l'étude de la chimie analytique devient pour lui une chose intéressante et curieuse : elle ouvrira devant lui des horizons nouveaux, en lui facilitant l'intelligence des moyens par lesquels il faut passer dans la pratique, pour atteindre le but ; elle lui suggérera les voies théoriques fécondes et le mènera comme par la main à des recherches originales d'abord, et peut-être même à quelque'une de ces découvertes destinées à élargir le domaine de la science.

Arrivé à ce degré, l'élève, qui n'est plus un commençant, trouvera sans doute nos tableaux bien incomplets.

Et il aura raison, car ils ne sont plus faits pour lui, qui d'ailleurs est devenu capable de se passer de guide, et de modifier les méthodes, ou même d'en créer de nouvelles, selon les nécessités du moment.

Or tel est bien, en somme, le but qu'il s'agit d'atteindre.

**Essais préliminares** : Caractères organoleptiques. Propriétés physiques : Réaction au tournesol. Essai au tube fermé par un bout. Grillage au tube ouvert.

**Méthodes analytiques** : Voie sèche. Voie humide. Méthodes mixtes. Analyse qualitative. Séparation des corps. Analyse quantitative.

**Opérations générales** : Dissolution. Filtration. Évaporation. Calcination. Précipitation, etc.

**Réactifs** : Réactifs généraux. Réactifs spéciaux.

I. ANALYSE MINÉRALE.	}	QUALITATIVE.	Voie sèche. . . . .	Analyse au chalumeau.
			Voie humide. . . . .	1. Détermination d'un corps unique. . . . . 2. Analyse d'un mélange. . . . .
			Méthodes mixtes. . . . .	Analyse pyrognostique. — spectrale. — électrolytique. — microscopique.
			SÉPARATION des corps. Formes principales.	
		QUANTITATIVE (Dosages).	Voie sèche. . . . .	Calcination. Coupellation.

} Élément isolé, base ou acide.  
 } Plusieurs éléments, Bases ou acides.

} Analyse pyrognostique.  
 } — spectrale.  
 } — électrolytique.  
 } — microscopique.

} Voie humide. . . . .  
 } Pesée directe. Cristallisation, précipitation, etc.  
 } Méthodes volumétriques. Liqueurs titrés.  
 } Électrique, etc.

PROCÉDÉS SPÉCIAUX : Docimasia (alliages). — Eaux minérales. — Eaux potables. — Terres. — Engrais, etc.

II. ANALYSE DES GAZ (Chimie pneumatique).	}	QUALITATIVE.	Voie sèche : Combustions. Détonations, etc.
			Voie humide : Absorptions.
		SÉPARATION des différents gaz.	

} Voie sèche : Eudiométrie. Méthodes électriques.  
 } Voie humide et méthodes mixtes : Absorption, etc.  
 } Méthodes mixtes.

PROCÉDÉS SPÉCIAUX : Air atmosphérique. — Gaz d'éclairage. — Ozonométrie, etc.

III. ANALYSE ORGANIQUE.	}	QUALITATIVE (Voie sèche et voie humide).	1. Détermination de la nature des éléments qui entrent dans la composition des matières organiques. 2. Reconnaissance et séparation des principes immédiats ( <i>Analyse immédiate</i> ).
		QUANTITATIVE (Voie sèche et voie humide).	1. Dosage des éléments ( <i>Analyse élémentaire</i> ). 2. Dosage des principes immédiats.
		PROCÉDÉS SPÉCIAUX.	

} Opérations fractionnées. Solubilités. Dialyse. Fermentation. Pouvoir rotatoire, etc.

} Corps neutres : Alcoométrie. Saccharimétrie, etc.  
 } Acides organiques principaux.  
 } Alcalis organiques.

} Essai des vins et boissons fermentées. Huiles et matières grasses. Farines. Sucres. Vinaïgres. Opium. Quinquina.

IV. ANALYSE BIOLOGIQUE.	}	QUALITATIVE.	Reconnaître et séparer les principes immédiats dans
		QUANTITATIVE : Dosage des composés ci-dessus.	{ Urine, Lait, Sang, Humeurs, etc.
		PROCÉDÉS SPÉCIAUX appliqués aux produits et liquides physiologiques ou pathologiques.	

**VOIE SÈCHE**



## VOIE SÈCHE

### RECHERCHE DES BASES

<p>I. L'essai préliminaire, au carbonate de soude, dans un tube bouché a donné :</p>	<p>Globules gris. . . . . Vapeurs alcalines . . . . .</p>	<p><b>Mercure.</b> <b>Ammoniaque</b></p>
<p>II. La substance est chauffée, sur le charbon au <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">FR</span> avec du carbonate de soude et du cyanure de potassium. On obtient :</p>	<p>Ils résistent et sont ductiles. Leur couleur est . . . . . Ils s'oxydent en donnant :</p> <p style="margin-left: 20px;">Pas d'enduit. Dans la flamme réductrice . . . . . Un enduit. . . . .</p> <p style="margin-left: 20px;">Blanc et volatil (auréole). (Le globe manque souvent par suite d'oxydation). Fixe qui est . . . . .           { Jaune à chaud, blanc à froid           { Jaune brun à chaud, blanc à froid</p> <p style="margin-left: 20px;">Blanches ou grises Des paillettes métalliques           { Gris ou noir à l'oxydation           { Magnétiques. La perle de borax est :           { Rouge à chaud, jaune à froid dans <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">FO</span>           { Grisâtre à froid.           { Bleu dans <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">FO</span> comme dans <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">FR</span>           { Non magnétiques. La perle est d'un gris foncé.</p> <p style="margin-left: 20px;">Colorée en . . . . .           { Jaune dans la flamme oxydante, vert dans la flamme réductrice.           { Rouge à chaud, vert à froid.           { Violet dans la flamme oxydante.</p> <p style="margin-left: 20px;">Pas de paillettes. La perle de borax est :           { Infusible et colorée en . . . . .           { Bleu . . . . .           { Rose (après refroidissement)</p> <p style="margin-left: 20px;">Incolore. On chauffe sur le charbon du nitrate de baryte. On obtient une masse           { Incolore. On observe la couleur de la flamme . . . . .           { Vert tirant sur le jaune.           { Rouge vif.           { Jaune rougeâtre           { Violet pâle.           { Jaune.           { Pourpre           { Bleu.           { Violet rouge</p>	<p><b>Or.</b> <b>Argent.</b></p> <p><b>Cuivre.</b> <b>Étain.</b></p> <p><b>Antimoine.</b> <b>Bismuth.</b> <b>Plomb.</b> <b>Thallium.</b></p> <p><b>Antimoine.</b></p> <p><b>Zinc.</b> <b>Cadmium.</b></p> <p><b>Platine et cobalt.</b> <b>Fer.</b> <b>Nickel.</b> <b>Cobalt.</b> <b>Tungstène.</b> <b>Molybdène.</b></p> <p><b>Uranium.</b> <b>Chrome.</b> <b>Manganèse.</b></p> <p><b>Aluminium.</b> <b>Magnésium.</b></p> <p><b>Baryum.</b> <b>Strontium.</b> <b>Calcium.</b> <b>Potassium.</b> <b>Sodium.</b> <b>Lithium.</b> <b>Césium.</b> <b>Rubidium.</b></p>
<p>Nota. — <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">FO</span> signifie : flamme oxydante, ou feu d'oxydation. <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">FR</span> flamme réductrice, ou feu de réduction.</p>		

### RECHERCHE DES ACIDES

On caractérise immédiatement par voie sèche :

1. Les **composés arsenicaux**, par l'odeur qui se dégage quand on les grille sur le charbon.
2. Les **composés sulfurés et acides de soufre**, en prenant la masse soumise à l'action du carbonate de soude dans la flamme réductrice sur le charbon, et la traitant par quelques gouttes d'eau. Le liquide noircit l'argent ou le papier de plomb. On peut même distinguer les sulfurés d'avec les sélénures au moyen du nitroprussiate de soude, qui est sans action sur les sélénures.

3. L'**acide borique** se reconnaît facilement en chauffant sur un fil de platine la substance sèche et mêlée de fluorure de calcium et de sulfate acide de potasse. La flamme se colore en vert par suite de la formation du fluorure de bore.

4. L'**acide silicique** est décelé par l'essai à la perle de sel de phosphore, sur le fil de platine. On voit nager dans la perle fondue des flocons de silice qui restent insolubles.

Pour les autres acides, Voir ANALYSE PYROGNOSTIQUE.

## VOIE SÈCHE. VÉRIFICATIONS.

On peut contrôler la plupart des résultats relatifs aux métaux en soumettant la matière, dans un tout petit tube bouché, à l'action de l'hyposulfite de soude cristallisé.

On chauffe pour arriver à la fusion aqueuse d'abord, puis la fusion ignée, et, d'après le métal qui se combine au soufre, on observe les colorations suivantes.

. Mercure	sulfure	noir
. Or	sulfure	noir
. Argent	sulfure	noir
. Cuivre	sulfure	noir
. Étain	sulfure	brun
. Antimoine	sulfure	rouge
. Arsenic	sulfure	jaune.
. Bismuth	sulfure	noir
. Plomb	sulfure	noir
. Zinc	sulfure	blanc
. Cadmium	sulfure	jaune
. Platine	sulfure	noir
. Fer	sulfure	noir
. Nickel	sulfure	noir
. Cobalt	sulfure	noir
. Molybdène	sulfure	brun
. Uranium	sulfure	noir
. Chrome	oxyde	vert
. Manganèse	oxyde	vert

Pour les métaux alcalins et alcalino-terreux la vérification définitive est fournie par le spectroscope. Voir ANALYSE SPECTRALE.

# VOIE HUMIDE





**VOLUME**  
**RÉPARTITION DES DIFFÉRENTS MÉTAUX EN GROUPES SÉPARÉS PAR L'ACTION DES RÉACTIFS GÉNÉRAUX**

		MÉTAUX															
		USUELS	RARES														
<p>A la liqueur neutre, ou légèrement acide, on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique tant qu'il se forme un précipité.</p> <p>Liqueur. On y fait passer du gaz sulfhydrique jusqu'à refus.</p> <p>Liqueur. On chasse l'acide sulfhydrique par l'ébullition. On ajoute ensuite du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque.</p> <p>Liqueur à laquelle on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque.</p> <p>Liqueur. On verse du carbonate d'ammoniaque.</p>	<p>Précipité. . . . .</p> <p>Le précipité se dissout . . . . .</p> <p>Le précipité est insoluble . . . . .</p> <p>Précipité. . . . .</p> <p>Précipité. . . . .</p> <p>Précipité. . . . .</p>	<p>Groupe I.</p> <p>Groupe II.</p> <p>Groupe III.</p> <p>Groupe IV.</p> <p>Groupe V.</p> <p>Précipité Groupe VI.</p> <p>Liqueur. Groupe VII.</p>	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">Argent. Mercure (min.). Plomb.</td> <td style="padding: 2px;">Thallium (min.).</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Or. Platine. Arsenic. Antimoine. Étain.</td> <td style="padding: 2px;">Iridium. Molybdène, etc.</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Mercure (max.). Bismuth. Plomb. Cuivre. Cadmium.</td> <td style="padding: 2px;">Palladium. Osmium, etc.</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Aluminium. Fer (max.). Chrome. Manganèse (max.) (a).</td> <td style="padding: 2px;">Glucinium. Uranium (max.). Zirconium-Cérium. Thorium. Lanthane, Didyme. Yttrium, Erbium, etc.</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Fer (min.). Nickel. Cobalt. Manganèse. Zinc.</td> <td style="padding: 2px;">Uranium (min.). Thallium (max.). Indium.</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Baryum. Strontium. Calcium.</td> <td style="padding: 2px;">Cérium. — Thorium. Lanthane. — Didyme. Yttrium. — Erbium.</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Magnésium. Lithium. Potassium. Sodium.</td> <td style="padding: 2px;">Rubidium. Cæsium.</td> </tr> </table>	Argent. Mercure (min.). Plomb.	Thallium (min.).	Or. Platine. Arsenic. Antimoine. Étain.	Iridium. Molybdène, etc.	Mercure (max.). Bismuth. Plomb. Cuivre. Cadmium.	Palladium. Osmium, etc.	Aluminium. Fer (max.). Chrome. Manganèse (max.) (a).	Glucinium. Uranium (max.). Zirconium-Cérium. Thorium. Lanthane, Didyme. Yttrium, Erbium, etc.	Fer (min.). Nickel. Cobalt. Manganèse. Zinc.	Uranium (min.). Thallium (max.). Indium.	Baryum. Strontium. Calcium.	Cérium. — Thorium. Lanthane. — Didyme. Yttrium. — Erbium.	Magnésium. Lithium. Potassium. Sodium.	Rubidium. Cæsium.
	Argent. Mercure (min.). Plomb.	Thallium (min.).															
	Or. Platine. Arsenic. Antimoine. Étain.	Iridium. Molybdène, etc.															
	Mercure (max.). Bismuth. Plomb. Cuivre. Cadmium.	Palladium. Osmium, etc.															
	Aluminium. Fer (max.). Chrome. Manganèse (max.) (a).	Glucinium. Uranium (max.). Zirconium-Cérium. Thorium. Lanthane, Didyme. Yttrium, Erbium, etc.															
	Fer (min.). Nickel. Cobalt. Manganèse. Zinc.	Uranium (min.). Thallium (max.). Indium.															
	Baryum. Strontium. Calcium.	Cérium. — Thorium. Lanthane. — Didyme. Yttrium. — Erbium.															
Magnésium. Lithium. Potassium. Sodium.	Rubidium. Cæsium.																

(a) Outre les *sesquioxydes*, ce groupe, le plus complexe de tous, peut encore comprendre les sels terreux tels que phosphates, borates, fluorates, oxalates, silicates, etc., dissous dans la liqueur acide et reprécipités par l'ammoniaque. (Voir le tableau N° 13 (Groupe IV bis).

## REMARQUES.

La seule remarque à faire, à propos de cette répartition des métaux en sept groupes, porte sur la présence possible d'un même élément dans deux groupes distincts ou même éloignés.

On voit en effet le plomb figurer dans les groupes I et III, de même que le mercure; le thallium, dans les groupes I et V; le fer et le manganèse, dans les groupes IV et V, etc.

Il convient de dire ici, une fois pour toutes, qu'un traitement analytique peut se comporter à l'égard d'un même métal d'une façon très différente selon les conditions où l'on se trouve placé.

Déjà, dans le tableau n° 2 pour les essais par voie sèche, nous voyons l'antimoine figurer à deux endroits, suivant qu'il fournit ou non un globule métallique; et il semble, au premier abord, qu'il y ait là une cause d'incertitude. Un examen plus attentif montre bientôt qu'il s'agit seulement d'une oxydation plus ou moins soutenue qui, d'après la quantité de métal volatil sur laquelle on opère, laissera subsister le globule, ou l'oxydera totalement. Au fond, la réaction est la même et ne cesse pas d'être caractéristique.

De même, par voie humide, la solubilité du chlorure de plomb fera rencontrer ce métal dans le premier groupe s'il y en a beaucoup, dans le troisième s'il y en a peu.

Ailleurs c'est une question de degré d'oxydation.

On connaît en effet deux séries de sels au *maximum* ou au *minimum* pour le mercure, l'étain, le fer, le manganèse, le thallium, l'uranium, etc. Au point de vue analytique, les sels de mercure au minimum diffèrent des sels au maximum autant, on peut le dire, que les sels de deux métaux distincts, tels que le nickel et le cobalt. Rien de plus naturel, dès lors, que de les voir séparés et placés dans des groupes différents sous l'influence des réactifs généraux.

DÉTERMINATION DE L'ACIDE D'UN SEL DISSOUS DANS L'EAU

VÉRIFICATIONS

Elles se font sur [L.P.] ou sur le sel sec.

I [L.P.] ne précipite pas par le carbonate de soude.	Insoluble et . . . . .	Blanc, ne se rassemblant pas par l'ébullition, insoluble dans un excès de HCl. . . . .	<b>Sulfate</b> . . . . .	{ Voie sèche : Réduit par C au rouge, donne naissance à un sulfure dégageant H <sub>2</sub> S par un acide. La solution noircit le papier de plomb.
		Gélatineux (mais dans les liqueurs concentrées seulement), soluble en partie dans un excès d'acide . . . . .	<b>Silicate</b> . . . . .	{ Insolubilité de SiO <sub>2</sub> après ébullition et calcination. En présence de CaCl <sub>2</sub> et de SO <sup>2</sup> H <sub>2</sub> O il se dégage du fluorure de silicium, lequel se décompose au contact de l'eau en donnant des flocons de silice gélatineuse. Voie sèche : Squelette de silice nageant, à chaud, dans la perle de sel de phosphore.
II [L.P.] précipite par le carbonate de soude. Dans ce cas, verser de ce réactif jusqu'à cessation de précipité, en évitant un grand excès; porter la liqueur à l'ébullition et filtrer. Neutraliser exactement par l'acide acétique. (Les acides sont ainsi transformés en sels à base de soude et on retombe sur le premier cas).	Un précipité. On le traite par HCl étendu; il est . . . . .	Dégagement d'un gaz troublant l'eau de chaux. Ajouter à la liqueur primitive du MgO.SO <sup>2</sup> . . . . .	{ Précipité à froid . . . . . Pas de précipité à froid . . . . .	{ <b>Carbonate</b> . . . . . { Le précipité calciné donne de l'alcali caustique, bleuisant le tournesol rouge. <b>Bicarbonate</b> . . . . . { Précipite MgOSO <sup>3</sup> , à l'ébullition seulement.
		Dégagement d'un gaz à odeur piquante, ne troublant pas l'eau de chaux. . . . .	{ La liqueur devient louche et dépose du soufre . . . . . La liqueur reste claire . . . . .	{ <b>Hyposulfite</b> . . . . . { Chauffé avec AgOAzO <sup>3</sup> , donne un précipité noir. <b>Sulfite</b> . . . . . { Par l'eau bromée, formation d'un sulfate précipitant les sels de baryte, en liqueur acide.
	Soluble ou bien jaunâtre, se rassemblant par l'ébullition (soufre); ajouter à [L.P.] quelques gouttes de SO <sup>2</sup> . . . . .	Pas de précipité . . . . .		<b>Fluorure</b> . . . . . { Le sel sec, chauffé dans un vase de plomb avec SO <sup>2</sup> H <sub>2</sub> O, donne des vapeurs corrodant le verre. Fluorure de silicium formé en présence de la silice, et caractérisé comme plus haut à propos des silicates.
		Rien. Ajouter à [L.P.] du Ag <sub>2</sub> O, AzO <sup>3</sup> . . . . .	{ Précipité rouge. Ajouter à [L.P.] du PbO, AzO <sup>3</sup> . . . . . Précipité blanc . . . . . Précipité vert . . . . .	{ <b>Chromate</b> . . . . . { La liqueur traitée par SO <sup>2</sup> (ou bisulfite de Na) devient verte. <b>Arséniate</b> . . . . . { Appareil de Marsh. Par H <sub>2</sub> S précipité jaune, à l'ébullition seulement. <b>Arsénite</b> . . . . . { Appareil de Marsh. Par H <sub>2</sub> S précipité jaune immédiat.
	Pas de précipité. Ajouter à [L.P.] de l'azotate d'argent en léger excès . . . . .	Précipité blanc ou jaune. Ajouter à [L.P.] CaO.SO <sup>2</sup> . . . . .	{ Précipité cristallin par agitation . . . . . Pas de précipité. On ajoute HCl à [L.P.] puis on essaye au papier de Curcuma; coloration rouge après dessiccation . . . . .	{ <b>Phosphate</b> . . . . . { Par le molybdate d'ammoniaque précipité jaune, à froid. <b>Borate</b> . . . . . { Coloration de la flamme de l'alcool en vert, en présence de SO <sup>2</sup> en excès. Voie sèche : On mélange le sel sec avec bisulfate de K et fluorure de Ca, puis on chauffe au bec Bunsen dans une boucle de fil de platine. La flamme se colore en vert (fluorure de bore).
		Précipité noir . . . . .		<b>Sulfure</b> . . . . . { La liqueur mélangée avec KCy, évaporée à siccité, puis légèrement acidulée par HCl, donne un sulfocyanate colorant Fe <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup> en rouge sang.
	Pas de précipité. Ajouter à [L.P.] de l'azotate d'argent en léger excès . . . . .	Soluble . . . . .		<b>Cyanure</b> . . . . . { La liqueur additionnée de AzH <sup>3</sup> S, chauffée jusqu'à décoloration, évaporée à siccité, puis additionnée de Fe <sup>2</sup> Cl <sup>3</sup> , prend une coloration rouge due au sulfocyanate formé.
		Précipité de couleur claire; le laisser déposer, décanter la liqueur et le faire bouillir avec AzO <sup>3</sup> concentré. Le précipité est . . . . .	{ reste incolore . . . . . devient jaune brun . . . . . devient violet . . . . .	{ <b>Chlorure</b> . . . . . { Le sel sec broyé avec K <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> est chauffé dans un petit appareil distillatoire avec SO <sup>2</sup> H <sub>2</sub> O. Il se dégage de l'acide chlorochromique qui, condensé, donne un liquide jaunissant par AzH <sup>3</sup> , et redevenant rougeâtre par l'addition d'AzO <sup>3</sup> (Chromate). <b>Bromure</b> . . . . . { Bromure de plomb blanc, plus soluble à chaud qu'à froid. Vapeurs rouges quand on chauffe le sel sec avec MnO <sup>2</sup> et SO <sup>2</sup> . <b>Iodure</b> . . . . . { Iodure de plomb jaune, plus soluble à chaud qu'à froid. En présence de l'eau de chlore et de l'eau amidonnée, coloration bleue d'iode d'amidon (à froid).
	Pas de précipité. Évaporer [L.P.] à sec jusqu'à fusion, pour transformer le chlorate en chlorure. Dissoudre le résidu dans l'eau distillée et traiter par AgO, AzO <sup>3</sup> . . . . .		{ Pas de précipité [L.P.] chauffée avec du cuivre et de l'acide sulfurique, dégage des vapeurs rutilantes . . . . . Précipité . . . . .	{ <b>Azotate</b> . . . . . { Avec un cristal de protosulfate de fer et SO <sup>2</sup> H <sub>2</sub> O, coloration rose ou brune (à froid). <b>Chlorate</b> . . . . . { Sel sec chauffé dans un tube avec un cristal de MnO,SO <sup>2</sup> , donne de l'oxygène rallumant une allumette.

OBSERVATIONS. — [L.P.] veut dire Liqueur primitive. — Sel sec veut dire le produit de l'évaporation à siccité de la Liqueur primitive.

1. La recherche de CO<sup>2</sup> doit toujours être effectuée sur [L.P.]. On remarquera d'ailleurs que les seuls carbonates solubles étant les carbonates alcalins, toutes les fois qu'on aura CO<sup>2</sup> à l'état de sel dans une solution, on tombera forcément sur le paragraphe (I) en vertu duquel on n'aura pas besoin d'ajouter Na<sub>2</sub>CO<sup>3</sup>.



DÉTERMINATION DE LA BASE D'UN SEL DISSOUS DANS L'EAU

VÉRIFICATIONS.

<p>On verse dans [LP] de l'acide chlorhydrique en léger excès; on obtient alors.</p>	<p>Un précipité. . . . . On le traite par l'ammoniaque. Il y est. . . . .</p>	<p>Insoluble. . . . . } mais reste blanc. . . . .                  Soluble. . . . . } mais devient noir. . . . .</p>	<p>Plomb. . . . . } Voie sèche. Globule métallique malléable.                  Mercure (min.) } La solution du précipité dans l'eau bouillante cristallise par refroidissement, l'eau mère précipite par SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O.                  Argent. . . . . } [LP] donne sur une lame de cuivre une tache de mercure volatil.                  } Le mercure volatilisé se colore en rouge par la vapeur d'iode.                  } Le précipité par HCl est soluble dans AzH<sup>3</sup>, il reparait par addition d'AzO<sup>3</sup>,HO.                  } Voie sèche : Globule blanc inoxydable.</p>
	<p>Soluble. . . . .</p>	<p>Précipité jaune cristallin se forme et par l'agitation. . . . .                  et de Couleur foncée (noir ou brun), ajouter à [LP] AzH<sup>4</sup>Cl . . . . .                  Rien. . . . . } Faire bouillir [LP] avec acide oxalique. }                  } Précipité d'or métallique. . . . .                  } Rien. . . . . }                  et de Couleur claire (jaune plus ou moins orangé), traiter à chaud par AzH<sup>4</sup>OCO<sup>2</sup>; le précipité est. . . . .                  Soluble. . . . . }                  Insoluble. Ajouter à [LP] un peu d'eau de zinc et traiter par HCl le métal précipité. . . . . } Le métal se dissout et la liqueur obtenue précipite en brun par HS. . . . .                  } Le métal se dissout difficilement et la liqueur obtenue précipite faiblement en jaune par HS. . . . .</p>	<p>Platine. . . . . } Le précipité donne par calcination le platine métallique.                  Or. . . . . } Le sulfure ou le sel sec donne par calcination l'or métallique.                  } Coloration pourpre avec le mélange de proto et de persel d'étain.                  } Voie sèche : Globule d'or inoxydable.                  } Le sel sec calciné avec KCy au rouge sombre, donne globule blanc malléable.                  } Avec H<sub>2</sub>Cl précipité blanc à froid (H<sub>2</sub>Cl) et gris (Hg) à l'ébullition.                  } Appareil de Marsh.                  } Le sel sec calciné avec KCy au rouge sombre, donne un globule blanc malléable. Ne réduit pas HgCl.                  } Appareil de Marsh.                  } Voie sèche : Globule cassant (quand il y en a un) avec aufole très mobile.</p>
<p>Pas de précipité. On fait passer dans la liqueur un courant de HS (terminer à chaud pour précipiter l'acide arsénique, le platine, etc.); il se forme :</p>	<p>Un précipité (1). On laisse déposer, on décante la liqueur et on verse sur le précipité AzH<sup>3</sup>; le précipité y est. . . . .</p>	<p>Jaune. . . . . } Un précipité blanc (2) (Pb se retouve ici à cause de la solubilité de son chlorure). . . . .                  Noir. — Ajouter à [LP] quelques gouttes de SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O, il se forme. . . . . } Pas de précipité. — Ajouter à [LP] un excès d'AzH<sup>3</sup>, on obtient. . . . .                  } Une liqueur bleue. . . . .                  } Un précipité, on traite [LP] par KHO<sup>2</sup>, il se forme un précipité. . . . . } Blanc. . . . .                  } } Jaune. . . . .</p>	<p>Cadmium. . . . . } [LP] donne par AzH<sup>3</sup> un précipité blanc, très soluble dans un excès.                  } Par SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O, précipité insoluble dans les acides, soluble dans l'acétate d'ammoniaque.                  } Voie sèche : Globule malléable.                  } Tache rouge sur une lame de fer bien décapée.                  } Voie sèche : Cuivre métallique par réduction sur le charbon.                  } [LP] donne dans l'eau pure, ou mieux additionnée de NaCl, un précipité insoluble dans l'acide tartrique.                  } Voie sèche : Globule cassant.                  } [LP] tache blanche volatile sur une lame de cuivre bien décapée.</p>
<p>Pas de précipité. Dans cette liqueur où a passé HS, verser quelques gouttes d'AzO<sup>3</sup> et faire bouillir pour peroxyder Fe, puis chasser complètement HS. Enfin verser AzH<sup>4</sup>Cl avec AzH<sup>3</sup>. A l'ébullition, il se forme . . . . .</p>	<p>Un précipité. . . . .</p>	<p>Ocreux. — [LP] traitée par le prussiate rouge de K donne. . . . . } Un précipité bleu. . . . .                  } Pas de précipité bleu. . . . .                  Blanc. — [LP] traitée par AzH<sup>3</sup> en présence de AzH<sup>4</sup>Cl donne un précipité blanc gélatineux, insoluble dans un excès d'AzH<sup>3</sup>. . . . .                  } ou bien [LP] traitée par KHO<sup>2</sup> donne un précipité verdâtre, soluble à froid dans un excès de KHO<sup>2</sup> et précipitant par l'ébullition (Cr est à l'état de sesquioxyde) . . . . .                  } ou bien [LP] traitée par P. donne un précipité jaune, soluble dans KHO<sup>2</sup>, insoluble dans l'acide acétique (Cr est dans [LP] à l'état d'acide. . . . . }                  } Une liqueur bleue. . . . .                  } Un précipité, on traite [LP] par KHO<sup>2</sup>, il se forme un précipité. . . . . } Blanc. . . . .                  } } Jaune. . . . .</p>	<p>Fer (min.). . . . . } [LP] se colore en rouge, à l'air, par le sulfocyanate de K, et réduit le permanganate de K, acidulé par S<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>8</sup>.                  Fer (max.). . . . . } [LP] précipite en rouge ocreux par AzH<sup>3</sup>, et ne réduit pas le permanganate de K acidulé par S<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>8</sup>.                  Alumine. . . . . } Voie sèche : Oxyde précipité par AzH<sup>3</sup> et calciné avec un sel de cobalt donne une masse bleue infusible.                  } Le sel sec, calciné avec KO.HO et chlorate de potasse, donne une masse qui colore énergiquement l'eau distillée en jaune et précipite les sels de plomb.</p>
<p>Pas de précipité. Neutraliser [LP] par AzH<sup>3</sup> et y verser AzH<sup>4</sup>S, il se forme. . . . .</p>	<p>Un précipité. . . . .</p>	<p>Noir. — [LP] traitée par KHO<sup>2</sup> donne. . . . . } Un précipité vert pré de couleur invariable à l'air. . . . .                  } Un précipité bleu [LP] étant rose. . . . .                  De couleur claire. — [LP] traitée par KHO<sup>2</sup> donne. . . . . } Un précipité blanchâtre devenant brun à l'air, insoluble dans un excès de réactif. . . . .                  } Un précipité blanc soluble dans un excès de réactif et dans un excès d'AzH<sup>3</sup>. . . . .</p>	<p>Nickel. . . . . } Solution ammoniacale bleue.                  Cobalt. . . . . } Voie sèche : Perle bleue avec le borax.                  } Azotite cobaltico-potassique jaune.                  } Le sel sec calciné avec NaO.HO donne une masse verte rougissant quand on l'acidule.                  } Voie sèche : L'oxyde précipité est blanc à froid, jaune à chaud.                  } ZnO imbibé d'un sel de cobalt et calciné donne une masse verte.</p>
<p>Pas de précipité. — [LP] est traitée par carbonate de soude. . . . .</p>	<p>Précipité. — [LP] traitée par un excès de AzH<sup>4</sup>Cl puis par NaOCO<sup>2</sup>, donne. . . . .                  } Pas de précipité. . . . .                  } Précipité. — [LP] traitée par une solution saturée de CaOSO<sup>2</sup> donne. . . . . }                  } Précipité. — [LP] traitée } Précipité. — [LP] traitée }                  } } par le bichromate de potasse donne. . . . . } Rien. . . . .</p>	<p>Magnésie. . . . . } Voie sèche : Masse rose par le nitrate de cobalt, après refroidissement.                  } [LP] traitée par un mélange, fait à l'avance, de NaOPhO<sup>3</sup> et AzH<sup>4</sup>Cl, donne un précipité cristallin, apparaissant par addition d'AzH<sup>3</sup>.                  } Précipiter [LP] par SO<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O, filtrer. La liqueur, additionnée d'acétate de soude, précipite par l'oxalate d'ammoniaque.                  } [LP] précipite par l'acide hydrofluosilicique.                  } Voie sèche : Le sel sec colore la flamme en vert.                  } Voie sèche : Le sel sec colore la flamme en rouge pourpre.                  } Nitrate insoluble dans l'alcool concentré.</p>	
<p>Pas de précipité. — [LP] à l'ébullition avec KHO<sup>2</sup>. . . . .</p>	<p>Pas de précipité. . . . .                  } dégage des vapeurs alcalines. . . . .                  } Ne dégage pas de vapeurs alcalines [LP] traitée par une solution très concentrée de Al<sup>3</sup>O<sup>3</sup>SO<sup>3</sup> donne. . . . . }                  } Précipité cristallin. . . . .                  } Pas de précipité. . . . .</p>	<p>Ammoniaque } [LP] précipite en brun la solution alcaline d'iodure double de Ket de Hg.                  Potasse. . . . . } [LP] précipite une solution concentrée d'acide tartrique, ou d'acide picrique. — Flamme colorée en violet.                  Soude. . . . . } [LP] avec le bi-méta antimoniate de K récemment dissous, donne un précipité blanc cristallin se formant par l'agitation.</p>	

(1) En présence de certains oxydants tels que : Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, IO<sup>5</sup>, etc. HS s'oxyde en donnant un dépôt de soufre laiteux (se rassemblant par l'ébullition) qu'il ne faut pas confondre avec les précipités métalliques seuls en question ici.  
 (2) Le chlorure de plomb est un peu soluble dans l'eau froide ( $\frac{1}{105}$  à 16°, 5) et plus soluble à chaud. Il est presque insoluble dans l'eau tenant moins de 10 p. 100 de HCl.  
 Nota. [LP] veut dire Liqueur Primitive.  
 Sel sec veut dire le résidu de l'évaporation de la Liqueur Primitive.



**SELS DISSOUS ET MÉLANGÉS**

---

**RECHERCHE DES BASES**

N° 6 MÉLANGE DES SELS DISSOUS. — RECHERCHE DES BASES

GRUPE I. — Métaux précipités par l'acide chlorhydrique.

Solution. — On y verse quelques gouttes d'acide sulfurique : } **Plomb.**  
*précipité blanc.* . . . . . }

**Précipité.** — Le lavé à l'eau froide, puis le traiter sur le filtre par l'eau bouillante.

Examiner la réaction de la liqueur primitive sur le tournesol; si elle est alcaline, l'aciduler légèrement avec AzO<sup>5</sup>. Le précipité, s'il en produit un, est mis à part pour être analysé d'après la méthode des sels insolubles. Ajouter ensuite, peu à peu, un excès notable d'acide chlorhydrique.

Résidu. — Le laver plusieurs fois à l'eau bouillante, et ajouter sur le filtre de l'ammoniaque faible. . . . . }

Le précipité noir et. . . . . } **Mercure (min.).**  
 La liqueur filtrée précipite par addition d'acide nitrique. . . . . } **Argent.**

**Solution** qui contient les métaux des groupes suivants. (Voir le groupe II.)

**APPENDICE.** — Pour chercher le thallium, on prendra la solution filtrée dans laquelle l'acide sulfurique a précipité le plomb. — Si l'iode de potassium provoque la formation d'un précipité jaune, il est dû au thallium.



GRUPE I. — VÉRIFICATIONS.

D'une manière générale, les vérifications sont faites sur le résultat de la dernière réaction, celle qui sert à caractériser ou à séparer la substance.

Exceptionnellement on se reporte à la liqueur primitive.

**Plomb.** — L'eau bouillante qui a servi à dissoudre le chlorure de plomb cristallise par refroidissement (pouvu que la quantité d'eau ne soit pas trop considérable), et l'eau mère qui surnage précipite en jaune par l'iodure de potassium.

**Voie sèche :** Globule métallique malléable.

**Mercure.** — Volatiliser le métal dans un tube bouché, en s'aidant du cyanure pour réduire le protochlorure noirci par l'ammoniaque.

Les gouttelettes de mercure sont ensuite colorées en rouge vif par la vapeur d'iode.

**Argent.** — **Voie sèche :** Le chlorure d'argent, précipité de la solution ammoniacale, est réduit sur le charbon et donne un globule blanc, ductile et inoxydable.

**APPENDICE.** — **Thallium.** — Raie verte au spectroscope.

**REMARQUES.** — Si la solution est fortement alcaline, il y a lieu de la ramener d'abord à une très légère acidité, au moyen de l'acide nitrique, qui peut alors précipiter, sans parler du soufre pulvérulent :

1° Des *acides* comme l'acide silicique, l'acide borique, l'acide antimonique ;

2° Des *oxydes* comme l'alumine, les oxydes de chrome, de zinc, de cuivre, de plomb, etc., dissous dans les lessives alcalines ;

3° Des *sulfures* (étain, antimoine, arsenic, etc.), dissous dans les sulfures alcalins ;

4° Des *cyanures* (nickel, argent, etc.), dissous dans un cyanure alcalin ;

5° Des *sels* d'argent, de cuivre, etc., dissous dans l'ammoniaque, l'hyposulfite ou les cyanures ; du sulfate de plomb dissous dans une solution alcaline ou dans les sels ammoniacaux ;

6° Des *sels organiques* (tartrate de chaux, dissous dans la potasse), etc. ;

7° Enfin, en liqueur presque neutre, certains *sels doubles* peuvent encore être décomposés.

Ces divers précipités, s'ils ne sont pas reconnaissables immédiatement, doivent être traités par la méthode générale relative aux substances insolubles, et par conséquent ne pas être confondus avec les métaux du Groupe I, où l'on n'envisage que les métaux précipitables par HCl, en liqueur acide ou neutre.

GROUPE II. — Métaux dont les sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins.

<p><b>Précipité.</b> — S'il est blanc, s'assure qu'il y a autre chose que du soufre. (Voir REMARQUE B.)</p> <p>Laver en passant le filtre et chasser le précipité avec un <i>filet d'eau bouillie</i>. Recueillir le précipité et le traiter par un léger excès de <i>sulfhydrate d'ammoniaque</i> en chauffant légèrement.</p>	<p>Solution de sulfosels. (Voir REMARQUE C.)</p> <p>Ajouter petit excès d'HCl et, s'il s'est formé un précipité de sulfures, laver et ajouter un vol. d'HCl égal au vol. occupé par le précipité et par le liquide qui le baigne; chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré.</p>	<p>Résidu. — Le traiter par l'<i>ammoniaque</i> en grand excès.</p>	<p>Résidu. — Laver et traiter par un peu d'<i>eau régale</i>, évaporer à sec au bain-marie, redissoudre dans l'eau. (Le liquide doit être jaune.)</p>	<p>Une portion est chauffée quelques minutes avec un excès d'<i>acide oxalique</i>, précipité d'or métallique. . . . .</p>	<p><b>Or.</b></p>
<p><b>Solution</b> acide séparée de Pb, Ag, Hg (<i>mit.</i>). Traiter par l'<i>hydrogène sulfuré</i> gazeux jusqu'à refus et au besoin à chaud. (Voir REMARQUE A.)</p>	<p>Solution. — Saturer par léger excès d'HCl, <i>précipité</i> jaune de sulfure d'arsenic. . . . .</p>	<p>Une autre partie, concentrée par évaporation, donne avec AzH<sub>3</sub> <i>précipité jaune, cristallin</i>.</p>	<p><b>Platine.</b></p>	<p><b>Arsenic.</b></p>	
<p>Résidu de sulfures insolubles. (Voir GROUPE III.)</p>	<p>La dissolution s'effectue facilement et le liquide précipité en brun par l'hydrogène sulfuré. . . . .</p>	<p><b>Étain.</b></p>	<p>La partie difficilement attaquable se dissout dans HCl, additionner de KO, ClO<sub>2</sub>. La liqueur, évaporée à siccité pour chasser les produits chlorés, donne dans l'appareil de Marsh des taches <i>insolubles</i> dans les hypochlorites alcalins. . . . .</p>	<p><b>Antimoine</b></p>	

**Solution** des métaux non précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide. (Voir GROUPE IV.)

## GROUPE II. — VÉRIFICATIONS.

**Or.** — Pourpre de Cassius au moyen de la grenaille d'étain.  
Voie sèche : Globule d'or ductile et inoxydable.

**Platine.** — Le chloroplatinate d'ammoniaque soumis à la calcination laisse comme résidu l'éponge de platine.

**Arsenic.** — Dissoudre le sulfure jaune d'arsenic dans l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse, évaporer à sec pour chasser les produits chlorés et introduire la substance dans un petit appareil de Marsh. Taches métalliques noirâtres, solubles dans les hypochlorites.  
Arséniate rouge d'argent.

**Étain.** — Chercher d'abord le degré d'oxydation au moyen du sublimé, ou de l'ammoniaque, à l'ébullition. Pourpre de Cassius.  
Voie sèche : Globule blanc, malléable, sans auréole.

**Antimoine.** — La partie difficilement soluble dissoute, dans le mélange de chlorate et d'acide chlorhydrique donne, par l'acide sulfhydrique, un précipité orangé de sulfures. Si le caractère n'est pas obtenu du premier coup, il suffit de dissoudre dans le sulfhydrate d'ammoniaque et de reprécipiter les sulfures.  
(Dans ce cas le sulfure brun de protosel d'étain qui masquait la réaction est transformé en bisulfure jaune.)  
Précipitation par l'eau empêchée par l'acide tartrique.

**REMARQUES.** — A. — Le traitement à l'acide sulfhydrique doit être poussé à fond. L'action de ce réactif donne lieu à deux séries de phénomènes :

1° *Précipitation* pour les métaux des Groupes II et III ;

2° *Réduction* des persels, des arsénates, chromates, etc.

Il doit donc être employé jusqu'à refus, à froid d'abord, puis à chaud en prenant soin de constater finalement la saturation du liquide.

On fera bien aussi de s'assurer que, par addition de deux à trois volumes d'eau, il ne se forme plus de précipité de sulfure, et notamment de cadmium (dans le cas où ce précipité serait noirâtre il pourrait être dû à des traces de Pb, Ni, Co, etc.).

B. — Il est important, chaque fois qu'on se trouve en présence d'un précipité blanchâtre formé en liqueur acide par les sulfures ou l'hydrogène sulfuré, de vérifier s'il y a autre chose que du soufre.

Pour caractériser le *soufre libre*, on peut faire bouillir, afin d'agglomérer le soufre, puis refroidir et agiter avec du sulfure de carbone.

On peut aussi opérer par volatilisation, mais comme il pourrait y avoir en même temps du sulfure d'arsenic, dont la couleur est voisine, il faut préalablement traiter par l'ammoniaque qui dissout le sulfure d'arsenic, et, sur la poudre jaune qui forme le résidu, on essaye la volatilisation.

C. — La solution des sulfosels dans le sulfhydrate d'ammoniaque peut entraîner des traces de cuivre dissous dans le sel ammoniacal.

D. — La solution chlorhydrique des sulfures d'étain et d'antimoine peut être soumise à l'action du zinc dans un petit appareil de Marsh. Le gaz qui se dégage, allumé après essai (pour éviter les détonations), donne des taches d'antimoine, alors même qu'il n'y a que des quantités très faibles de ce corps.

GRUPE III. — Métaux dont les sulfures précipités par l'hydrogène sulfuré sont insolubles dans les sulfures alcalins.

Résidu noir, soluble dans l'eau régale. La liqueur, ramenée par l'ammoniaque à une acidité modérée, tache en blanc une lame de cuivre bien décapée. . . . . } **Mercure (max.)**.

Les sulfures précipités par HS puis traités par le sulfhydrate d'ammoniaque ont fourni un **résidu insoluble**. On lave ce résidu avec de l'eau bouillie. L'eau de lavage ne doit plus conserver trace d'acide chlorhydrique.

Essorer le filtre, recueillir le précipité dans un tube puis le traiter par l'acide nitrique pur et bouillant, sans prolonger l'ébullition.

La liqueur précipite par l'eau seule ou additionnée d'une goutte de sel marin. . . . . } **Bismuth.**

La liqueur précipite par SO<sub>2</sub> dilué (Le plomb se trouve ici à cause de la solubilité du chlorure). . . } **Plomb.**

Précipité. — Dissoudre dans la plus petite quantité possible d'acide nitrique.

Solution. — Verser de l'ammoniaque en excès . . . . .

Précipité jaune. . . . . } **Cadmium.**

Liqueur. — Y verser K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> jusqu'à redissolution du précipité qui se forme d'abord, puis faire passer HS.

Liqueur. Aciduler par HCl pour décomposer le cyanure; ajouter un excès de AzH<sub>3</sub>; coloration bleue. . . . . } **Cuivre.**

**APPENDICE. — Palladium.** — La recherche peut se faire dans la liqueur où le Cadmium vient d'être précipité. On acidule par l'acide acétique pour détruire l'excès de cyanure et on ajoute de l'iodure de potassium qui donne un précipité d'iodure noir de palladium. Dans la liqueur filtrée, l'ammoniaque ou le ferrocyanure feront reconnaître le cuivre.

GROUPE III. — VÉRIFICATIONS.

**Mercure.** — Voie sèche : Vapeurs mercurielles condensées en une zone grise, que la vapeur d'iode fait passer au rouge vif.

**Bismuth.** — La précipitation par l'eau n'est pas empêchée par l'acide tartrique :

Chromate de bismuth insoluble dans la potasse. Soluble dans l'acide acétique.

Voie sèche : Globule cassant avec enduit jaune foncé.

Voit aussi : ANALYSE PYROGOSTIQUE. Tache d'iodure.

**Plomb.** — Chromate de plomb soluble dans la potasse, peu soluble dans l'acide nitrique, insoluble dans l'acide acétique.

Voie sèche : Globule malléable, avec enduit jaune.

**Cadmium.** — Le sulfure jaune, dissous dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, donne par l'ammoniaque un précipité blanc facilement soluble dans un excès.

Voie sèche : Pas de globule. Enduit brun noirâtre.

**Cuivre.** — Dans la liqueur légèrement acide (après séparation du cadmium), une lame de fer décapée se couvre d'un enduit rouge.

Le prussiate jaune précipite en rouge brun.

Voie sèche : Globule ou paillettes rouges dans le feu d'oxydation. — Flamme verte.

Perle de borax verte à chaud, bleue à froid.

**APPENDICE.** — **Palladium.** — Les sels de palladium donnent en présence du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique un chlorure de *palladamine* qui, par calcination, laisse une éponge grise de palladium.

**REMARQUES.** — L'action de l'acide nitrique sur les sulfures doit être surveillée de près et, au besoin, graduée. — Employer d'abord l'acide faible pour éviter de transformer le sulfure de plomb en sulfate, décanter et reprendre par l'acide concentré, qu'on portera un instant seulement à l'ébullition afin d'isoler le mercure à l'état de *sulfure noir*, et non à celui de  $2\text{HgS}, \text{HgOAzO}^5$ , qui est *blanc* et se produit par l'action prolongée de l'acide.

MÉLANGE DES SELS DISSOUS. — RECHERCHE DES BASES

GROUPE IV. — Sesquioxydes en l'absence des sels terreux insolubles.

<p><b>Solution</b> acide sur laquelle HS demeure sans action. Chasser HS par l'ébullition, en ajoutant un peu de <math>AzO_3</math> pour surexyder le fer; puis, dans la liqueur bouillante, verser <math>AzH^3Cl</math> et <math>AzH^3</math>. (A froid l'ammoniaque dissout un peu d'oxyde de chrome en donnant une liqueur rose.)</p>	<p><b>Précipité.</b> Verser le filtré, ajouter de l'acide chlorhydrique de manière à dissoudre complètement. Traiter cette solution par un grand excès de potasse exempte d'alumine et faire bouillir plusieurs minutes.</p>	<p>Résidu. Le dissoudre dans HCl et chercher le fer par le cyanoferrure; si l'on en trouve, essayer la liqueur primitive pour reconnaître le degré d'oxydation.</p>
<p><b>Précipité.</b> Le fondre avec un mélange de carbonate de soude et de chlorate de potasse dans une capsule ou dans une spirale de platine et traiter par l'eau.</p>	<p><b>Solution :</b></p>	<p><b>Fer.</b></p>
<p><b>Solution</b> alcaline. La neutraliser par un acide et ajouter léger excès d'<math>AzH^3</math>, précipité blanc gélatineux. . . . .</p>	<p><b>Solution :</b></p>	<p><b>Manganèse.</b></p>
<p><b>Solution</b> alcaline. La neutraliser par un acide et ajouter léger excès d'<math>AzH^3</math>, précipité blanc gélatineux. . . . .</p>	<p><b>Solution :</b></p>	<p><b>Chrome.</b></p>
<p><b>Solution</b> alcaline. La neutraliser par un acide et ajouter léger excès d'<math>AzH^3</math>, précipité blanc gélatineux. . . . .</p>	<p><b>Solution :</b></p>	<p><b>Aluminium.</b></p>

GRUPE IV. — VÉRIFICATIONS.

**Fer.** — Bleu de Prusse par le prussiate jaune dans les sels au maximum.

Pour distinguer le degré d'oxydation du fer, il faut se reporter à la liqueur primitive. Les sels de protoxyde de fer donnent avec le prussiate jaune un précipité blanchâtre qui passe rapidement au bleu au contact de l'air. — Il est donc préférable d'employer le prussiate rouge pour la séparation.

Les sels de fer au *minimum* donnent un précipité bleu avec le ferricyanure de potassium ou prussiate rouge.

Les sels de fer au *maximum* sont colorés en rouge de sang par le sulfocyanure de potassium.

Cette coloration du sulfocyanure est rendue visible, même en présence des précipités bleus des prussiates, en acidifiant d'abord la liqueur, puis agitant avec de l'éther qui dissout la matière colorante rouge résultant de la réaction.

**Alumine.** — Masse bleue infusible par calcination avec le nitrate de cobalt.

**Chrome.** — Perle de borax verte à froid.

**Manganèse.** — Manganate vert passant au rose sous l'influence des acides étendus.

**Voie sèche :** Perle *violette* dans la flamme oxydante au moyen de l'oxyde  $MnO_2$  précipité du manganate.

**REMARQUE.** — Il peut aussi se rencontrer de l'*uranium* peroxydé en tout ou partie, si la quantité d'acide nitrique et la concentration le permettent. (Voir le **Groupe V.**)





GRUPE V. — Métaux précipités à l'état de sulfures par le sulfhydrate d'ammoniaque.

**Solution** qui ne précipite plus par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque. L'additionner de *sulfhydrate d'ammoniaque* en léger excès. Chauffer un instant au bain-marie pour compléter la précipitation des sulfures et dans la liqueur chaude faire passer HS pour neutraliser. Enfin laisser refroidir.  
(Voir REMARQUE D.)

**Précipité de sulfures.**  
On le lave et le traite par de l'*acide acétique étendu* au cinquième (D = 1,02 environ). (Voir REMARQUE B.)

Solution acétique. Faire bouillir et, s'il y a du fer, ajouter  $AzO^3$ . Enfin verser du *chlorhydrate d'ammoniaque* et de l'*ammoniaque* et filtrer. . . . .

Liqueur qui précipite en *blanc rosé* par  $AzH^4S$ . (Voir REMARQUE C.) . . . . . **Manganèse.**

Précipité qui peut contenir traces de fer, de chrome et d'uranium. (Voir l'APPENDICE.) . . . . . **Uranium.**

**Solution chlorhydrique.** — Faire bouillir pour chasser HS et précipiter par la *potasse* en excès. . . . .

Résidu insoluble dans la potasse peut contenir traces de fer, de nickel et de cobalt.

Solution alcaline. On la sursature par l'*acide acétique* et l'on fait passer HS. *Précipité blanc.* . . . . . **Zinc.**

Résidu. On le traite par de l'*acide chlorhydrique étendu* de cinq volumes d'eau. . . . .

*Précipité vert clair* se formant peu à peu. . . . . **Nickel.**

Résidu noir. On le dissout dans HCl concentré; on évapore à sec, puis on ajoute KCy à l'ébullition, assez pour redissoudre. On refroidit et on verse de l'*acide chlorhydrique étendu* pour neutraliser la liqueur. . . . .

*Liqueur.* On la rend acide, puis on évapore à sec et reprend par l'eau, puis on verse  $AzH^4S$ ; *précipité noir* donnant perle de borax *bleue.* . . . . **Cobalt.**

**Solution** dans laquelle on cherchera les métaux alcalins et terreux. (Voir GROUPE VI.)

**APPENDICE.** — On peut également rencontrer dans ce groupe des métaux plus rares, tels que l'*uranium (min.)*, le *thallium (max.)* et l'*indium*.

**Uranium.** — Son sulfure est soluble dans l'*acide acétique*. On le trouvera donc à côté de *manganèse* s'il n'a déjà été précipité avec le GROUPE IV. Dans tous les cas, après l'action de l'*acide nitrique*, l'*uranium* est précipité dans les mêmes conditions que le peroxyde de fer, dont on le sépare au moyen d'un excès de *carbonate d'ammoniaque* qui le dissout à la longue. La solution ainsi obtenue précipite au rouge brun par  $AzH^4S$ .

**Thallium (max.)** — Se trouve à côté du zinc. (Si la liqueur acétique donne par HS un précipité noir, il y a du thallium). On le sépare au moyen de l'*iodure de potassium* qui donne dans la liqueur acétique un *précipité jaune* d'*iodure de thallium*.

**Indium.** — Si le précipité de HS en liqueur acétique est *jaune* et non blanc, il y a de l'*indium*. On redissout dans un acide et on précipite par l'*ammoniaque* en léger excès. L'*indium* reste indissous, et la liqueur ammoniacale sursaturée par  $C^4H^4O^4$ , puis traitée par HS, donnera le *précipité blanc* de sulfure de zinc.



GRUPE V. — VÉRIFICATIONS.

**Manganèse.** — L'oxyde précipité par la potasse brunit à l'air.

**Voie sèche :** Manganate vert (caméléon minéral) obtenu au moyen du sulfure dans la spirale de platine.

**Zinc.** — Vert de Rinnmann au moyen du nitrate de cobalt.

**Voie sèche :** Enduit d'oxyde jaune à chaud, blanc à froid.

**Nickel.** — Les solutions de nickel (précipité vert clair dissous dans l'acide sulfurique faible) précipitent par la potasse en vert-pomme dont la couleur ne varie pas à l'air.

Solution ammoniacale bleue.

**Cobalt.** — Les sels concentrés par la chaleur (chlorure) virent au bleu.

**Voie sèche :** Perle de borax bleue à chaud et à froid. Cette réaction s'obtient au besoin sur le mélange de sulfures de nickel et de cobalt (opérer dans la flamme réductrice).

Nitrite jaune cobaltico-potassique.

**Fer.** — Essayer la liqueur primitive par le prussiate rouge, car le protosel de fer peut provenir de la réduction par l'hydrogène sulfuré, ou d'une oxydation incomplète par l'acide nitrique. Il en est de même pour le manganèse et l'uranium qui peuvent se rencontrer dès lors soit dans le GROUPE IV, soit dans le GROUPE V.

**APPENDICE. — Uranium.** — Sels jaune verdâtre, précipités en brun par le prussiate jaune.

Phosphate blanc jaunâtre, insoluble dans l'acide acétique.

**Thallium.** — Précipitable par une lame de zinc.

Le chlorhydrate d'ammoniaque donne un précipité blanc.

**Voie sèche :** Flamme verte. — Raies vertes spéciales au spectroscope.

**Indium.** — Précipité par le zinc en cristaux lamelleux.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne un *sulfure jaune*. Spectroscope.

**REMARQUES.** -- A. — On suppose que le fer a été peroxydé par l'acide nitrique et précipité avec le GROUPE IV.

B. — Les traitements successifs à l'acide acétique étendu et à l'acide chlorhydrique étendu doivent être effectués à froid sur le mélange de sulfures, et répétés deux fois. La seconde addition d'acide étendu termine l'épuisement et dispense de lavage. Il suffit d'égoutter ou d'essorer le précipité.

C. — Quand il reste du fer avec le manganèse, le précipité garde une couleur plus foncée, mais l'attaque dans la spirale de platine donnera toujours le caméléon.

D. — Le courant de gaz sulfhydrique a pour but de neutraliser l'ammoniaque libre et de faciliter le dépôt des sulfures de nickel, cobalt, fer.

GROUPE VI. — Métaux précipités par les carbonates alcalins en présence des sels ammoniacaux.

Précipité . . . . . **Baryum.**

**Précipité.** On le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, puis on ajoute à la liqueur de l'acide fluosilicique et son volume d'alcool. . . . .

On ajoute à la liqueur (qui contient déjà du chlorhydrate d'ammoniaque) du carbonate d'ammoniaque et on chauffe au bain-marie. . . . .

La première précipité, surtout à chaud, par la solution de gypse. . . . . **Strontium.**

**Liqueur.** On chasse l'alcool par distillation, on sature incomplètement par l'ammoniaque (de manière à éviter la production d'un précipité permanent) et on divise en deux portions. . . . .

La seconde est débarrassée par l'acide sulfurique du strontium et de la majeure partie de la chaux. On filtre. On ajoute alors de l'acétate de soude et de l'oxalate d'ammoniaque : précipité blanc. . . . . **Calcium.**

**Liqueur** contenant la magnésie et les métaux alcalins (voir Groupe VII).

GROUPE VI. — VÉRIFICATIONS.

Les métaux alcalino-terreux présentent chacun un système de raies caractéristiques au spectroscope (voir ANALYSE SPECTRALE).

**Baryum.** — Précipité de chromate de baryte par le chromate de potasse, ou mieux, par le chromate de strontiane.

Flamme verte.

**Strontium.** — Chlorure de strontium soluble dans l'alcool, nitrate insoluble.

Flamme rouge (qu'un verre au bleu de cobalt rend perceptible même en présence du calcium).

**Calcium.** — L'oxalate de chaux calciné donne un résidu alcalin de chaux vive.

Nitrate de calcium soluble dans l'alcool.

Flamme jaune rougeâtre.

REMARQUE. — Au même groupe se rattachent plusieurs métaux rares que l'on peut séparer en deux catégories :

- |   |   |   |
|---|---|---|
| 1° Précipitables à l'état de <i>sulfates</i> insolubles | } | Cérium. — Thorium,<br>Lanthane.<br>Didyme, etc. |
| 2° Précipitables à l'état d' <i>oxalates</i> . . . . .  | } | Erbium.<br>Yttrium, etc.                        |

Quand on dispose d'un peu plus de temps, et qu'il s'agit d'effectuer la séparation complète et au besoin le dosage, on trouve avantage à suivre la méthode ci-dessous.

**Autre méthode donnant en même temps la séparation sous forme directement applicable au dosage.**

Le précipité de carbonates est dissous dans l'acide chlorhydrique faible. On ajoute ensuite un petit excès d'acide sulfurique, et on chauffe au bain-marie.	}	Précipité de sulfates. On le fait digérer à froid pendant douze ou quinze heures avec du carbonate de potasse qui laisse le sulfate de baryte intact. On lave, puis on traite par l'acide nitrique étendu. . . . .	Résidu de sulfate. . . . . Baryum.
		Liquueur. On précipite à nouveau par l'ammoniaque et le carbonate. On lave et on dissout le précipité de carbonates dans l'acide nitrique étendu. On évapore à sec la totalité des deux nitrates et on reprend par l'alcool aussi concentré que possible. . . . .	Solution de nitrates de chaux et de strontiane. On la réunit à celle qui provient du traitement suivant. . . . . } Strontium et Calcium.
			Résidu . . . . . Strontium.
			Solution alcoolique . . . . . Calcium.

GROUPE VII. — Métaux alcalins.

**Magnésium.**

**Précipité** cristallin lent à se former. . . . .

La liqueur qui ne donne plus rien par le carbonate d'ammoniaque est essayée par le *sulfate d'ammoniaque* (pour baryum et strontium) et par l'oxalate (pour le calcium). On filtre s'il est besoin et on ajoute quelques gouttes de *pitospitate d'ammoniaque*, puis on agit :

**Liquueur.** On écarte la magnésie par la baryte et on filtre. L'excès de baryte est ensuite éliminé par le carbonate d'ammoniaque et on filtre de nouveau. On évapore en présence de l'*acide chlorhydrique*, et on calcine pour chasser les sels ammoniacaux. Le résidu, s'il y en a un, est exclusivement formé de chlorures alcalins. On reprend par un mélange d'*alcool* et d'*éther* absolus.

Solution éthéro-alcoolique de. . . . .

**Lithium.**

**Sodium.**  
Solution alcoolique. On l'évapore, et le résidu est calciné pour isoler le platine. On reprend par l'eau, qui dissout le chlorure de. . . . .

Résidu. On ajoute du *chlorure de platine* en excès notable. On évapore à sec, et on reprend par l'*alcool ordinaire*.

**Potassium.**

Résidu. On le traite par l'eau bouillante. . . . .  
Résidu. Insoluble. . . . .

**Rubidium.**  
**Cæsium.**

**APPENDICE.** — On recherche à part l'**ammoniaque** sur la liqueur primitive, que l'on traite à l'ébullition par un alcali en excès (chaux, potasse, etc.), ce qui donne naissance à des *vapeurs alcalines*. On les reçoit dans de l'acide chlorhydrique pour vérifier ensuite au moyen du réactif de Nessler.

GROUPE VII. — VÉRIFICATIONS.

En première ligne : raies caractéristiques au spectroscope. (VOIR ANALYSE SPECTRALE.)

**Magnésium.** — Masse rose de cobalt, après refroidissement.

Bicarbonates alcalins, rien à froid, précipité blanc à chaud, s'il n'y a pas beaucoup de sels ammoniacaux.

**Lithium.** — Flamme pourpre. S'aider au besoin du verre bleu, car suivant la dessiccation du mélange d'alcool et d'éther, il y a des quantités variables de chlorure de sodium.

Phosphate de lithine peu soluble, surtout à l'ébullition.

**Sodium.** — Antimoniate de soude cristallisé (réactif de M. Fremy).

Flamme jaune.

**Potassium.** — Flamme violette (verre bleu en présence de la soude).

Picrate, bitartrate, et alun de potasse peu solubles.

**Rubidium et Cæsium.** — Raies spectrales seulement.

**Ammoniaque.** — Chloroplatinate jaune cristallin laissant par calcination le platine isolé.

Réactif de Nessler, précipité ou couleur brun rougeâtre.





GROUPE IV (bis). — Sesquioxydes en présence des sels insolubles des métaux terreux ou alcalino-terreux.

**Précipité.** — On le divise en deux parties :

La première partie du précipité est séparée en plusieurs portions que l'on examine isolément de la manière suivante, afin de se renseigner sur le degré de complication du mélange.

- La portion dissoute dans  $AzO^3$  est d'abord essayée au *molybdate d'ammoniaque* en excès, qui donne précipité jaune cristallin, à froid s'il y a un . . . . . } **Phosphate.** X
- La même solution nitrique, diluée et traitée par le *sulfate de soude*, donne . . . . . } **Métaux terreux.**
- La même solution nitrique, diluée et traitée par le *sulfate de soude*, donne . . . . . } **Fer.**
- Le reste de la liqueur nitrique évaporée à siccité, puis reprise par l'eau, laisse un résidu de silice insoluble dans les acides étendus et dans la perle de phosphore. } **Silicate.**
- Une autre portion, desséchée et mêlée de fluorure de calcium et de bisulfate de potasse, colore la flamme en vert. . . . . } **Borate.**
- Une autre, chauffée dans un vase de plomb avec l'acide sulfurique concentré, donne des vapeurs qui attaquent le verre. . . . . } **Fluorure, Fluosilicate.**
- Une autre, traitée sur la spirale de platine par la potasse et le chlorate de potasse, fera connaître la présence du. . . . . } **Chrome ou manganèse.**

- Une petite quantité de la solution chlorhydrique sert à vérifier :
  - 1° Au moyen du papier de *rouge* la présence de l'. . . . . } **Acide borique.**
  - 2° A l'aide des prussiates, la présence du fer. (Pour le degré d'oxydation, se reporter à la liqueur primitive). . . } **Fer.**

- Les phosphates d'alumine, de fer et d'urane. . . . .
- Des silicates, fluorures ou fluosilicates. (On les reconnaîtra, de même que les précédents, par fusion en présence du carbonate de soude.) . . . . .
- Enfin des oxalates de chaux ou métaux rares. L'acide se reconnaît par le dégagement de  $CO + CO^2$  qui se produit en chauffant le précipité avec l'acide sulfurique. } **Acide oxalique.**

Un résidu qui peut contenir . . . . .

- Solution alcaline qui est verte et passe au rouge sous l'influence des acides s'il y a du . . . . . } **Manganèse.**
- On l'élimine par un peu d'alcool, à l'ébullition. La liqueur donne alors par  $AzH^3$  un précipité gélatineux (dans lequel il faut au besoin distinguer  $SiO^2$  par son insolubilité dans les acides étendus après évaporation en présence de  $HCl$  . . . ) } **Alumine.**
- La liqueur surnageante, acidifiée par l'acide acétique, fournit un précipité jaune par les sels de plomb. . . . . } **Chrome.**

Précipité de sulfates alcalino-terreux et de métaux rares. (Son examen est renvoyé au GROUPE VI et aux SELS INSOLUBLES.)

Précipité d'oxalates terreux ou de métaux rares; on le réunit au précipité de sulfates de métaux analogues obtenu ci-dessus. . . . . } **Chaux (traces).**

Liquueur. — On commence par ajouter assez de perchlorure de fer pour que la liqueur se colore en rouge par formation d'acétate de sesquioxyde de fer. L'acide phosphorique se précipite (au besoin à l'ébullition) à l'état de phosphate de fer. On filtre. L'excès de sesquioxyde de fer est ensuite éliminé par le chlorhydrate et l'ammoniaque et on filtre de nouveau. Dans la liqueur claire quelques gouttes de phosphate alcalin donneront par agitation un précipité blanc s'il y a de la. . . . . } **Magnésie.**

Liquueur qui peut retenir  $FeO$  et  $MnO$  précipitables par la potasse ou par le sulfhydrate. (Voir GROUPE V.)

Liquueur qui sera ultérieurement traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque. (Voir GROUPE V.)

La liqueur acide, qui ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré, est débarrassée du gaz sulfhydrique par ébullition. On peroxyde le fer, etc. par l'acide nitrique. On ajoute ensuite du chlorhydrate d'ammoniaque en léger excès. On fait bouillir pour chasser l'excès d'ammoniaque et compléter la précipitation du chrome. . . . .

La seconde partie du précipité est dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu. . . . .

Le reste est neutralisé par la soude, puis acidifié par l'acide acétique, ce qui donne :

Une liqueur acétique : on y fait passer  $HS$

Solution que l'on fait bouillir pour chasser  $HS$ , puis que l'on précipite à nouveau par  $AzH^3Cl$  et  $AzH^3$ . (Non sans avoir préalablement cherché dans une portion séparée, à l'aide de  $CaCl$ , l'acide oxalique qui peut être dissous. Ce précipité d'oxalate est caractérisé comme celui dont on a parlé plus haut.) . . . . .

Précipité. On le chauffe avec carbonate de soude, potasse et chlorate. Puis on reprend la masse à l'ébullition par de la potasse exempte d'alumine. . . . .

Résidu. — On dissout dans l'acide nitrique étendu, puis on fait digérer au bain-marie avec un léger excès de sulfate de soude. . . . .

Liquueur à laquelle on ajoute de l'acide oxalique, puis de l'acétate de soude. . . . .

**APPENDICE.** — 1° A côté de l'alumine on peut rencontrer la glucine et la séparer par le carbonate d'ammoniaque, qui la dissout en laissant l'alumine.  
 2° De même le précipité des sulfates alcalino-terreux peut contenir des métaux rares comme Cérium, Lanthane, Didyme, Zirconium, Thorium.  
 3° Et le précipité d'oxalate de chaux peut également entraîner de l'Yttrium et du Terbium aussi du fer s'il y a beaucoup d'acide phosphorique.  
 4° Quant à l'Uranium qui peut accompagner le peroxyde de fer, on trouvera au tableau du GROUPE V la séparation par le carbonate d'ammoniaque.

## GROUPE IV (bis). — REMARQUES.

Ce tableau est une véritable recherche spéciale enclavée dans la méthode générale. Il se divise en deux parties distinctes.

La première partie du traitement a pour but de faire connaître le degré de complexité du problème qu'il s'agit de résoudre. Une série d'opérations partielles est dirigée dans ce sens.

En outre on caractérise un certain nombre d'acides et notamment l'acide phosphorique, les acides fluorhydrique ou fluosilicique, l'acide borique, l'acide silicique et certains métaux comme le chrome, le manganèse et le fer, de manière qu'il est à peine besoin d'y revenir, sinon comme vérifications.

La seconde partie, qui représente la méthode d'ensemble, n'est donc abordée que lorsqu'on possède déjà les notions principales. Elle est par suite appliquée et développée en conséquence. Elle permet en premier lieu de vérifier la présence du fer, de l'acide borique, des acides phosphorique, silicique, fluorhydrique et fluosilicique, ou encore celle du manganèse et du chrome.

Mais elle détermine spécialement la présence des métaux du groupe suivant (zinc, cobalt, nickel, etc.), celle de l'alumine et de la magnésie, celle enfin de l'acide oxalique et des métaux terreux.

De nombreux renvois aux groupes suivants, ou aux sels insolubles (Voir Tableau n° 17), sont indiqués dès que les composés similaires sont séparés en groupes homogènes.

Enfin l'appendice fournit quelques indications de nature à faciliter la recherche des métaux rares.

Ce tableau ne devant être placé que dans des mains déjà exercées, il n'est pas nécessaire d'insister sur les simplifications dont il faut savoir profiter. C'est ainsi, par exemple, que dans le cas où le traitement préliminaire a montré l'absence du chrome et du manganèse, il est superflu de calciner avec le chlorate de potasse. La recherche de l'alumine devient plus facile.

Certains corps se trouvent disséminés à des endroits différents, en raison même du défaut d'homogénéité du mélange auquel doit se plier la méthode.

L'acide phosphorique est dans ce cas; aussi la détermination se fait-elle tout d'abord. Il en est de même du fer, de l'acide borique, de l'acide silicique, du manganèse, etc.

L'alumine elle-même se sépare en deux groupes quand il y a du phosphate d'alumine insoluble dans l'acide acétique.

Dans ce cas le précipité insoluble dans l'acide acétique est traité par la potasse caustique, qui dissout le phosphate d'alumine, et, dans cette solution, la baryte ou la chaux élimineront l'acide phosphorique, et l'ammoniaque indiquera l'alumine.

Le précipité d'alumine peut entraîner un peu de sesquioxyde de fer et inversement ce dernier peut contenir de l'alumine.

On les sépare en répétant à plusieurs reprises la précipitation par la potasse caustique, qui dissout l'alumine et laisse le peroxyde de fer.

Il peut encore entraîner de la silice (reconnaissable au moyen de la perle du phosphore), que l'on sépare en évaporant à sec en présence de l'acide chlorhydrique et reprenant par ce même acide dilué qui laisse la silice insoluble et enlève l'alumine.

MÉLANGES DE SELS DISSOUS — RECHERCHE DES PRINCIPAUX ACIDES

Une portion, préalablement acidifiée, est traitée par l'hydrogène sulfuré jusqu'à refus. (Terminer le traitement à chaud pour l'arséniate.)

} Précipité . . . . .	} Jaune . . . . .	<b>Arséniate. — Arsénite. — Stannate.</b>
		} Orangé . . . . .
} Liqueur. On y ajoute du sulfhydrate : précipité . . . . .	} Couleur saumon . . . . .	
		} Verdâtre . . . . .

Un dégagement gazeux d'acide sulfureux. On le recueille dans l'eau de baryte, puis on traite par l'eau bromée qui donne un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans les acides étendus . . . . . **Sulfite ou Hyposulfite.**  
(Voir plus bas.)

Liquueur. On évapore à sec, on reprend par l'eau, puis on précipite par l'hydrate de baryte. Le précipité est divisé en trois parties . . . . .

} La première est dissoute dans l'acide nitrique et décomposée au bain-marie par le sulfate de soude. On filtre, et, dans la liqueur, le molybdate donne, à froid, précipité jaune . . . . .	} Une autre, traitée par l'acide sulfurique dans un petit appareil distillatoire, dégage CO + CO <sup>2</sup> . . . . .	} Une autre, chauffée dans un creuset en plomb avec de l'acide sulfurique concentré, donne des vapeurs qui attaquent le verre . . . . .	<b>Phosphate.</b>
			<b>Oxalate.</b>
			<b>Fluorure ou Fluosilicate.</b>

Résidu. On le fait bouillir avec de l'eau, puis on épuise par le sulfure de carbone . . . . .

} Solution sulfocarbonique de soufre, qui reste après l'évaporation, et provient de . . . . .	} Résidu. On le chauffe au rouge sombre, avec un excès de carbonate de soude dans la spirale de platine. On dissout dans l'eau, on filtre, on évapore en présence de HCl, enfin on reprend avec AzO <sup>2</sup> dilué . . . . .	} Solution aqueuse dans laquelle un sel de baryte donne un précipité blanc de sulfate insoluble dans les acides étendus . . . . .	} Résidu de silice, insoluble dans les acides étendus et dans la perle de sel de phosphore . . . . .	<b>Hyposulfite.</b>
				<b>Sulfate.</b>
				<b>Silicate.</b>

— La liqueur légèrement alcaline, aussi concentrée que possible, est additionnée de nitrate de baryte en léger excès. On filtre :

Une petite quantité, traitée par l'iodure de potassium ioduré, donne un précipité blanc de sulfate de baryte qui caractérise le . . . . . **Sulfite.**

Liquueur. — On la divise en deux parties très inégales . . . . .

Le reste est acidifié par l'acide acétique. On fait d'abord passer dans la liqueur froide un courant d'air, puis on distille une partie du liquide en recevant le produit dans une lessive caustique étendue . . . . .

Partie volatile . . . . .

} Le courant gazeux présente l'odeur sulfhydrique. — Il noircit le papier d'acétate de plomb . . . . .	} L'odeur du produit distillé est prussique. La liqueur alcaline contenant le liquide distillé fournit du bleu de Prusse . . . . .	<b>Sulfure.</b>
		<b>Cyanure.</b>

Une petite partie traitée par l'eau de brome et le sulfure de carbone décèlera . . . . . **Iodure.**

Liquueur résidu. On la neutralise incomplètement par la soude et on la divise en deux parties inégales . . . . .

La partie principale est additionnée à froid de permanganate jusqu'à coloration rose. On filtre puis on ajoute de l'hydrate de baryte jusqu'à décoloration. On filtre de nouveau. On acidifie alors par l'acide nitrique et l'on verse du nitrate d'argent en léger excès. On filtre . . . . .

} Précipité de couleur claire. On lave et traite, dans un petit appareil distillatoire, par le zinc et l'acide sulfurique étendu. On distille en partie la liqueur . . . . .	} Liqueur résidu. On la neutralise et la divise en deux portions . . . . .	} 1. Par eau de chlore et sulfure de carbone coloration brune . . . . .	} 2. Par le bichromate et l'acide sulfurique : acide chlorochromique . . . . .	<b>Cyanure ou Prussiate.</b>
				<b>Bromure.</b>

Précipité de chlorure ou de bromure d'argent : on les distinguera comme ci-dessus :

} Le bromure provient d'un . . . . .	} Le chlorure provient d'un . . . . .	<b>Bromate.</b>
		<b>Chlorate.</b>

Rien. Se reporter à la liqueur primitive pour . . . . . **Nitrate.**



## RECHERCHE DES ACIDES DANS UN MÉLANGE DE SELS ALCALINS.

### APPENDICE.

En outre, il est nécessaire de se reporter à la liqueur primitive pour reconnaître ou distinguer les acides suivants.

**Acide carbonique.** — Traiter par un acide la matière (avant même de la dissoudre si elle est solide) et recueillir le gaz qui se dégage dans de l'eau de chaux. Arrêter au besoin les autres acides volatils ( $\text{SO}^2$ , etc.), au moyen d'un flacon laveur.

**Acide borique.** — La liqueur primitive, acidifiée par l'acide chlorhydrique, donne sur le papier de curcuma, chauffé avec précaution, une coloration rouge sang qui vire au bleu gris par le carbonate de soude. — La substance primitive, chauffée sur le fil de platine avec du fluorure de calcium et du sulfate acide de potasse, donne du fluorure de bore qui colore en vert la flamme de la lampe Bunsen. — Raies caractéristiques au spectroscopie.

**Acide nitrique.** — Après avoir éliminé dans la liqueur primitive les acides précipitables par la baryte, au moyen du chlorure de baryum, on chasse les acides volatils et surtout l'acide nitreux, par distillation en présence de l'acide acétique, enfin l'acétate (ou le sulfate) d'argent précipite les iodures, bromures et chlorures qui pourraient encore prêter à la confusion.

C'est alors que : 1° on mélange une partie de la liqueur avec son volume d'acide sulfurique, en refroidissant avec soin, puis on ajoute du sulfate de fer cristallisé. Coloration variant du rose au brun rougeâtre.

2° On évapore à sec une autre partie, et le résidu chauffé dans un tube à essais avec du cuivre et de l'acide sulfurique donne des vapeurs rutilantes.

**Sulfocyanure.** — On le reconnaît en acidifiant la liqueur primitive, ou celle qui résulte du traitement par le nitrate de baryte, puis on y verse du perchlorure de fer, et on agite avec de l'éther qui se colore en rouge foncé (même en présence des prussiates qui peuvent simultanément fournir un précipité bleu).

**Ferrocyanure.** — Précipité bleu par le perchlorure de fer, dans la liqueur primitive.

**Ferricyanure.** — Le perchlorure de fer ne donne pas de précipité, ou, s'il en donne un, on le sépare par le filtre; on ajoute alors du protosel de fer qui donne un nouveau précipité bleu.

## ACIDES MÉLANGÉS. — REMARQUES.

A. — L'oxydation par le permanganate doit se faire à froid. On filtre la liqueur dès que la coloration rose devient persistante. Les acides du soufre et du phosphore passent à l'état de sulfate et de phosphate ; les cyanure et sulfocyanure à l'état de cyanate. L'iode est précipité en majeure partie à l'état d'iode libre : c'est pourquoi la recherche de l'iodure s'effectue au moyen de l'eau de chlore ou de l'eau de brome, sur une petite partie de la liqueur acétique, en ayant soin d'ajouter le réactif jusqu'à coloration du liquide (soit par l'iode précipité, soit par le réactif lui-même), faute de quoi l'action du chlore ou du brome portant d'abord sur des acides oxydables (acide sulfureux, sulfhydrique ou autres), l'iodure pourrait passer inaperçu.

B. — La distinction entre le sulfite et l'hyposulfite est toujours délicate. La précipitation par les sels de baryte étant incomplète, ou même nulle quand les liqueurs sont étendues, cette recherche ne peut avoir lieu que dans la liqueur qui ne précipite plus par la baryte. On aura soin, évidemment, de s'assurer que le précipité blanc, obtenu sous l'influence de l'iode de potassium, est bien insoluble dans les acides, attendu que dans ces circonstances il peut se produire du phosphate de baryte, provenant du phosphite par exemple, mais ce sel est soluble dans les acides. Quant à l'hyposulfite, s'il s'agit de le caractériser à ce moment, on se servira de la précipitation du soufre en présence des acides forts, ou de l'acide acétique à l'ébullition.

C. — C'est aussi le cas, à propos de l'acide hyposulfureux, de faire observer qu'un même acide peut se présenter à divers endroits dans le cours de l'analyse et d'insister sur le parti qu'on en peut tirer pour la détermination.

Dans le tableau nous indiquons l'hyposulfite à trois places distinctes à côté d'acides très différents.

1° A côté du sulfite, à cause du dégagement d'acide sulfureux sous l'influence des acides minéraux.

2° A côté du sulfate, à cause du précipité de soufre provenant de la décomposition du précipité d'hyposulfite de baryte par l'acide chlorhydrique. Ce précipité insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu, ne doit pas être confondu avec le sulfate de baryte.

3° Enfin, dans les sels non précipitables par la baryte (influence de la concentration), quand il s'agit de distinguer le sulfite en présence de l'hyposulfite.

En résumé, cela revient à puiser des renseignements pour la reconnaissance d'un même acide, à trois sources distinctes.

Le sulfocyanure fournit également trois séries de réactions caractéristiques tirées :

1° de sa volatilité ; 2° de sa facile oxydation par le permanganate ; 3° de sa décomposition en présence du zinc et de l'acide sulfurique qui fournit de l'acide prussique quand l'oxydation ne l'a pas déjà transformé en cyanate.

D. — On ne perdra pas de vue non plus qu'un mélange de sulfure et de cyanure fournit quand on le chauffe une certaine quantité de sulfocyanure. On devra donc déterminer finalement la présence du sulfocyanure dans la liqueur préventive ainsi qu'il est dit dans l'APPENDICE.

RECHERCHE DES ACIDES DANS UN MÉLANGE DE SELS SODIQUES DISSOUS.

1. Une portion de la liqueur acidulée par l'acide acétique est traitée par *hydrogène sulfuré* jusqu'à refus et, s'il est besoin, à l'ébullition

Précipité. . . . . { Jaune ou rougeâtre . . . . . **Stannate. — Antimoniate. — Arséniate. — Arsénite.**  
 { Noir . . . . . **Tungstate. — Molybdate.**  
 { Noir à éclat métallique (iode) qui finit par disparaître . . . . . **Iodate. — Périodate.**  
 Liqueur. — On y ajoute du *sulfure de sodium* . . . . . { Précipité couleur chair . . . . . **Manganate ou Permanganate.**  
 { Précipité verdâtre . . . . . **Chromate.**

Gaz inodore (CO<sup>2</sup>). La liqueur chlorhydrique retient de l'ammoniaque. . . . . **Cyanate.**

Gaz à odeur piquante et sulfureuse. — L'eau de chaux dans laquelle il a été recueilli, traitée par l'eau de brome, puis par un sel de baryte, fournit un précipité blanc de sulfate de baryte . . . . . **Sulfite ou Hyposulfite** (voir plus bas).

Précipité jaune, à froid. . . . . **Phosphate.**

a. Une première portion est traitée au bain-marie par le sulfate de soude, puis par l'acide nitrique étendu. On agite et filtre. Dans la liqueur on verse du *molybdate d'ammoniaque*. . . . . **Sélénite.**  
 { Rien. On neutralise, puis on ajoute de l'acide sulfureux. . . . . **Sélénite.**  
 { Précipité rouge de sélénium . . . . . **Sélénite.**

b. Une seconde portion, traitée par l'acide sulfurique dans un appareil distillatoire, donne naissance à un mélange d'acide carbonique et oxyde de carbone . . . . . **Oxalate.**

c. Une troisième portion soumise, dans un creuset en plomb, à l'action de l'acide sulfurique, fournit des vapeurs qui attaquent le verre . . . . . **Fluorure ou Fluosilicate.**

1° Une liqueur sulfocarbonique; si elle contient du soufre il provient d'un. . . . . **Hyposulfite.**

2° Un résidu insoluble dans l'eau acidulée, même bouillante. . . . . **Silicate.**

3° Une liqueur que l'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, puis on verse du *nitrate de baryte*, ce qui donne. . . . . **Sulfate.**

{ Un précipité blanc . . . . . **Sulfate.**  
 { Une liqueur dans laquelle l'acide sulfureux provoque un précipité rouge de sélénium . . . . . **Séléniate.**

1° Un dégagement gazeux que l'on reçoit dans de l'eau de chaux après en avoir constaté l'odeur . . . . .

2° Une liqueur. On l'évapore à sec, on reprend par l'eau et on précipite par l'hydrate de baryte. Ce précipité est divisé en trois portions. . . . .

3° Un résidu. On le fait bouillir avec de l'eau et on épuise par le sulfure de carbone, après quoi on fond avec du carbonate de soude, on reprend par l'eau, on filtre et on évapore à sec en présence de l'acide nitrique. On a ainsi. . . . .

a. Une petite quantité est traitée par l'iode de potassium ioduré tant que l'iode se décolore. Dans ces conditions l'hyposulfite passe à l'état de tétrathionate, et le sulfite devient sulfate qui précipite en blanc la baryte . . . . . **Sulfite.**

1° Odeur sulfhydrique. Le courant d'air noircit le papier d'acétate de plomb. Distinguer dans la liqueur alcalinisée le sélénure par le *nitroprussiate* qui ne colore que le sulfure. . . . . **Sulfure.**

2° Odeur prussique. Faire le bleu de Prusse au moyen des proto et persel de fer, puis acide chlorhydrique étendu. . . . . **Cyanure ou Sulfocyanure.**

3° Odeur nitreuse et vapeurs rutilantes. — Faire le nitrite cobaltico-potassique. . . . . **Nitrite.**

4° Odeur chlorée. (Le mieux est de faire passer, à froid, un courant d'air pour entraîner les vapeurs.) . . . . . **Chlorite ou Hypochlorite.**

1° Une petite partie traitée par l'eau bromée et le sulfure de carbone décèle. . . . . **Iodure.**

{ Précipité blanc. . . . . **Phosphate.**

2° Une seconde partie presque complètement neutralisée est traitée par l'acétate de plomb . . . . . { Rien. Le nitrate d'argent donne un précipité d'abord blanc qui noircit à chaud . . . . . **Hypophosphite.**

Résidu de sulfate de baryte. Il vient des. . . . . **Acides du soufre.**

Précipité. On le traite par l'acide nitrique étendu . . . . . { Liqueur. On la traite au bain-marie par le sulfate de soude, et après filtration, par le molybdate d'ammoniaque; précipité jaune à froid . . . . . **Phosphite ou Hypophosphite.**

La liqueur nitrique contient AzH<sup>3</sup>, quand il s'est formé du cyanate venant de . . . . . **Cyanure ou Sulfocyanure.**

{ Liqueur distillée. Faire le bleu de Prusse si l'odeur indique HCy, et se reporter à LP pour séparer. . . . . **Cyanure. Sulfocyanure. Prussiates.**

{ Liqueur résidu. On neutralise et on divise en deux. . . . . 1° Par eau de chlore et sulfure de carbone, couleur brune. . . . . **Bromure.**

2° Par bichromate et acide sulfurique, acide chlorochromique. . . . . **Chlorure.**

Liqueur alcaline. On acidifie par un peu de AzO<sup>3</sup>, puis *nitrate d'argent* en léger excès. (Filtrer bouillant pour bromate, acétate.) . . . . . { Liqueur chaude. On élimine l'argent et la baryte par un carbonate alcalin. On filtre, évapore à sec et calcine. On reprend par l'eau et traite par AgOAzO<sup>3</sup>. . . . . **Bromate et Chlorate ou Perchlorate.**

{ Rien. Chercher dans la liqueur primitive le. . . . . **Nitrate.**

**Précipité.** On l'égoutte et on l'essore, puis on le traite par l'acide chlorhydrique étendu dans un petit appareil distillatoire. On a ainsi . . . . .

**Liqueur.** On la divise en deux parties inégales. . . . .

b. La partie principale est ensuite acidifiée par l'acide acétique en excès notable (proportionné à la quantité d'acides volatils qu'il s'agit de déplacer). On fait d'abord passer un courant, à froid, puis on porte à l'ébullition et on reçoit la partie distillée dans une lessive de potasse largement étendue. Si la liqueur chauffée verdit, c'est un indice de la présence des prussiates. (Nota. S'il n'y a pas d'acides volatils on évitera de chauffer.) On a. . . . .

1. Solution dans la potasse. Sans s'occuper de l'acide sulfureux, on examine la couleur et l'odeur du produit volatilisé. . . . .

2. Solution acétique. On la neutralise incomplètement par la soude. Et on la divise en trois parties inégales. . . . .

3. La partie principale est traitée à froid par le permanganate jusqu'à coloration rose. On filtre et on ajoute de l'hydrate de baryte jusqu'à réaction alcaline et décoloration de la liqueur. On filtre de nouveau, ce qui donne. . . . .

2. La liqueur, légèrement alcaline, et aussi concentrée que possible, est additionnée de *nitrate de baryte* tant qu'il se forme un précipité. On filtre.

**DISSOLUTION DE LA SUBSTANCE A ANALYSER**

**Solution.** On y ajoute du *carbonate de soude* tant qu'il se forme un précipité, puis on fait bouillir quelque temps. . .

Liquueur qui servira pour la recherche des *acides*. Elle peut contenir en outre les *alcalis*, qu'il sera bon de caractériser afin d'éliminer l'ammoniaque, s'il y en a beaucoup, avant la recherche générale des acides.

**Précipité.** On le dissout à chaud dans l'acide nitrique étendu de 3 ou 4 volumes d'eau. Cette solution, légèrement acide, sert à la recherche des *bases*.

On traite la matière par l'eau froide, puis par l'eau bouillante. . . . .

Résidu. On le soumet successivement à l'action de l'*acide nitrique*, de l'*acide chlorhydrique*, enfin de l'*eau régale*. On obtient. . . . .

Diverses solutions acides que l'on soumet séparément à un traitement analogue à celui ci-dessus indiqué pour la solution aqueuse.

Solution sodique d'*acides*.

Un nouveau résidu insoluble que l'on fait bouillir ou plutôt fondre avec du *carbonate de soude*. On reprend par l'acide nitrique étendu jusqu'à complète dissolution. . . . .  
*Résidu* dont on termine la dissolution en s'airant successivement :  
 De la *potasse fondante* ;  
 Du *sulfate acide de potasse* à chaud ;  
 De l'*eau régale fluorhydrique*.

**APPENDICE.** — Il est bien entendu que la *soude*, ainsi que les acides *carbonique* et *nitrique*, seront recherchés à part sur la substance primitive, avant l'introduction du carbonate de soude ou des nitrates. (Voir le Tableau des acides.)



Dans une détermination rapide, il est parfois plus avantageux, quand on a épuisé par les acides chlorhydrique et nitrique, de diriger la recherche en tenant compte seulement des corps suivants, qui se présentent le plus fréquemment : sulfates de baryte, de strontiane, de chaux, de plomb; chlorures de plomb, de mercure (calome) et d'argent. Sijtes, fluore de calcium et fluosilicate de baryte, fer chromé, aluminates fortement chauffés, ou combinaisons du même genre. Les cyanures et ferrocyanures sont solubles dans l'acide nitrique bouillant. Le protochlorure de mercure se dissout dans HCl.

Enfin les acides stannique ou antimonique sont solubles dans l'eau régale.

Deviennent noir. On fait digérer avec AzH <sub>3</sub> S (au bain-marie). On étend d'eau et l'on filtre.	Résidu. On le traite par l'acide nitrique à l'ébullition, et on y cherche. . . . . Par l'acide chlorhydrique.	Plomb. Argent.
	Solution. On la fait bouillir pour chasser HS, puis on ajoute AzO <sub>3</sub> et l'on cherche, dans des portions séparées. . . . . Par AgOAzO <sub>3</sub> . . . . .	Acide sulfurique.
		Acide chlorhydrique. Acide bromhydrique. Acide iodhydrique.
		Par BaCl. . . . .
	Solution. On y cherche les acides. . . . .	Sulfurique. Silicique.
		Baryum. Strontium. Calcium.
Reste blanc ou peu coloré. La substance primitive (ou le résidu lavé de l'opération précédente) est fondue avec le carbonate de soude en excès. On reprend par l'eau.	Résidu blanc de carbonates terreux. On le dissout dans l'acide chlorhydrique. . . . .	Fluorure. Fluosilicat.
Nota. — Rechercher à part sur la substance primitive au moyen de l'acide sulfurique. . . . .	Résidu coloré insoluble dans HCl (fer chromé, etc.). On l'attaque par la potasse fondante ou le bisulfate.	Fer chromé, etc.

La substance insoluble est humectée avec un peu de *sulphhydrate d'ammoniaque*. Le produit :

MÉTHODES MIXTES

ANALYSE PYROGNOSTIQUE

I. — ÉLÉMENTS RÉDUCTIBLES ET VOLATILS. — TACHES MÉTALLIQUES

N. 18.

COULEUR de la FLAMME	TACHE MÉTALLIQUE	SOLUBILITÉ dans L'ACIDE NITRIQUE (D = 1,43)	TACHE D'OXYDE	TACHE D'IODURE		TACHE DE SULFURE		NOM DES ÉLÉMENTS
				COULEUR	Après traitement PAR AZH'S	COULEUR	Après traitement PAR AZH'S	
Verte.	Noire (bord brun).	Très peu soluble.	Blanche.	Brun.	Disparaît.	Noire ou brune.	Disparaît.	<b>Tellure.</b>
Bleu bleuet.	Rouge cuivré (bord brique).	Id.	Id.	Id.	Résiste.	Jaune orange.	Orange.	<b>Sélénium.</b>
Vert pâle.	Noire (bord brun).	Id.	Id.	Rouge orange.	Disparaît.	Orange.	Disparaît.	<b>Antimoine.</b>
Bleu livide.	Noire (bord brun).	Id.	Id.	Jaune.	Disparaît.	Jaune.	Disparaît.	<b>Arsenic.</b>
Bleuâtre.	Noire (bord brun).	Peu soluble.	Blanc jaunâtre.	Bleu brunâtre (bord irisé).	Rouge à jaune.	Brun.	Résiste.	<b>Bismuth.</b>
Ne change pas.	Grise.	Id.	Manque.	Rouge vif.	Disparaît momentanément.	Noire.	Résiste.	<b>Mercure.</b>
Vert pré.	Noire (bord brun).	Id.	Blanche.	Jaune citron.	Résiste.	Noire (bord gris bleu).	Résiste.	<b>Thallium.</b>
Bleu pâle.	Noire (bord brun).	Soluble.	Jaune clair.	Jaune.	Disparaît.	Rouge brun (puis noire).	Résiste.	<b>Plomb.</b>
Ne change pas.	Noire (bord brun).	Id.	Brun (bord blanc).	Blanche.	Blanche.	Jaune.	Résiste.	<b>Cadmium.</b>
Bleu indigo.	Noire (bord brun).	Id.	Blanche.	Blanche.	Blanc jaunâtre.	Jaunâtre.	Résiste.	<b>Indium.</b>

### ANALYSE PYROGNOSTIQUE

Cette méthode complète heureusement, dans beaucoup de cas, les essais par voie humide.

Le principal avantage provient de la facilité avec laquelle on fait subir à un même enduit métallique un grand nombre de réactions diverses. (Voir Tableau .)

Aussi est-il superflu d'indiquer ici des vérifications.

Pour ce tableau d'ailleurs, ainsi que pour le suivant, il suffit de se reporter aux vérifications qui se trouvent à la Voie sèche, Tableau n° 2. (Couleur des perles, et sulfures produits par fusion ignée en présence de l'hyposulfite de soude.)

Il convient de noter aussi, à propos de la désagrégation au moyen de l'hyposulfite, la facilité avec laquelle on caractérise les *cyanures* ou les *prussiates* en mettant à profit le sulfocyanure de sodium qui résulte de la réaction et qui se colore en rouge en présence du perchlorure de fer.

### REMARQUES.

Plusieurs éléments usuels ou rares sont caractérisés par cette voie d'une manière particulièrement nette.

Parmi les métaux usuels qui fournissent un enduit, nous citerons le bismuth et le plomb.

Sont aussi dans le même cas plusieurs éléments rares comme le sélénium, le tellure, l'indium ; et, parmi les métaux qui ne fournissent pas d'enduit, le palladium, l'iridium et le rhodium sont reconnus plus facilement que par la voie humide.

Enfin les manipulations sur la baguette de charbon, les attaques sur la spirale de platine deviennent plus commodes, tout en gagnant au point de vue de la précision.

**ANALYSE PYROGNOSTIQUE**

II. — ÉLÉMENTS NON VOLATILS. — RÉDUCTION SUR LA BAGUETTE DE CHARRON

	Jaunes, ductiles. — Solubles dans l'eau régale (Pourpre de Cassius). . . . .	<b>Or.</b>
	Blancs, ductiles. — Solubles dans l'acide nitrique. — Insolubles dans l'acide chlorhydrique. . . . .	<b>Argent.</b>
	Blancs, ductiles. — Solubles dans l'acide chlorhydrique. — Insolubles dans l'acide nitrique. . . . .	<b>Étain.</b>
	Rouges, friables. . . . .	<b>Cuivre.</b>
Le produit de la réduction est sous forme de :	<b>Globules métalliques</b> Non magnétiques et réductibles, dans la flamme oxydante, par le carbonate de soude seul. . . . . Masses grises spongieuses. . . . . Poudre grise insoluble dans l'eau régale. . . . . Noires. . . . . Magnétiques. . . . .	Soluble dans $AzO^3$ bouillant. <b>Palladium.</b> Soluble dans l'eau régale seulement. . . . . <b>Platine.</b> Attaquable par le bisulfate de potasse. . . . . <b>Rhodium.</b> Inattaquable par le bisulfate. <b>Iridium.</b>
		Blanches on les dissout dans $AzO^3$ . <b>Nickel.</b> Sur une bande de papier à filtre on a. . . . . <b>Cobalt.</b>

**ANALYSE PYROGNOSTIQUE**

III. — ÉLÉMENTS IRREDUCTIBLES

<p>On les mélange avec du <i>salpêtre</i> et du <i>carbonate de soude</i> de soude, et on les traite au feu d'oxydation dans la spirale de platine. La masse fondue est de couleur. . . . .</p>	<p><b>Blanche</b> ou incolore. On reprend par l'eau, puis on évapore à sec avec acide chlorhydrique. . . . .</p>	<p><b>Molybdène.</b> <b>Tungstène.</b> <b>Titane.</b> <b>Tantalale,</b> etc.</p>
<p>Jaune. La solution dans l'acide acétique faible. . . . .</p>	<p><i>Tout se dissout.</i> Chercher. . . . .</p>	<p><b>Silicium.</b></p>
<p>Bleu verdâtre. On reprend par l'eau. . . . .</p>	<p><i>Résidu insoluble.</i> Perle de sel de phosphore</p>	<p><b>Chrome.</b></p>
<p>Précipite en jaune par le nitrate d'argent.</p>	<p>Précipite en jaune les sels de plomb (perle de borax verte dans <math>\text{FO}</math> ou <math>\text{FII}</math>). . . . .</p>	<p><b>Vanadium.</b></p>
<p>Solution verte qui rougit en présence de l'acide acétique. Perle de borax violette dans <math>\text{FVI}</math>.</p>	<p>Précipite en jaune par le nitrate d'argent.</p>	<p><b>Manganèse.</b></p>

RECHERCHE QUALITATIVE DE QUELQUES ALCALOÏDES ORGANIQUES USUELS

I. Leur volatilité permet de séparer immédiatement par distillation en présence des alcalis caustiques. . . . .						<b>Aniline.</b> <b>Nicotine.</b> <b>Cicutine.</b>	
II. A une partie de la solution on ajoute goutte à goutte de la lessive de potasse. . . . .	Liquueur alcaline. On la neutralise. . . . .	} Une partie réduit l'acide iodique. . . .	} Rien par l'acide iodique ni par le perchlorure de fer. . . . .			<b>Morphine.</b>	
							<b>Atropine.</b>
	Précipité. On le redissout, dans très peu d'acide sulfurique, puis on ajoute du bicarbonate de soude. . . . .	Précipité. On le traite par l'éther. . . . .	} Résidu insoluble. . . . .	} Liquueur. — On chasse l'éther et on fait agir le chlore et l'ammoniaque. . . . .	} Rien. . . . .	} Coloration verte. . . . .	<b>Cinchonine.</b>
Liquueur. On l'évapore presque à sec. . . . .	} Une portion, traitée par l'acide azotique, se colore en rouge. } } Une autre, traitée à chaud par l'acide chlorhydrique, se colore en rouge. . . . . } } Une autre, tout à fait desséchée, traitée par l'acide sulfurique, se colore en rouge. . . . . } } Une autre enfin, en présence du bichromate et de l'acide sulfurique, se colore en violet pourpre. . . . . }					<b>Brucine.</b>	
							<b>Vératrine.</b> <b>Salicine.</b> <b>Strychnine.</b>

I. — VÉRIFICATIONS (Voir le Tableau des solubilités, ci-contre).

<b>Aniline.</b> . . . . .	Coloration bleue sous l'influence d'une solution étendue de chlorure de chaux.
<b>Nicotine.</b> . . . . .	Odeur spéciale. — Solubilité notable dans l'eau.
<b>Cicutine.</b> . . . . .	Odeur faible. — Peu soluble dans l'eau. — Précipitée en blanc par l'eau de chlore.
<b>Morphine.</b> . . . . .	Réduit l'acide iodique (l'ammoniaque fonce la teinte). — Coloration bleue du perchlorure de fer.
<b>Atropine.</b> . . . . .	Le chlorure d'or donne un chlorure double cristallisé.
<b>Cinchonine.</b> . . . . .	Ne se colore pas quand on traite successivement par le chlore et l'ammoniaque.
<b>Narcotine.</b> . . . . .	Colorée en rouge quand on la chauffe avec de l'acide sulfurique peu concentré.
<b>Quinine.</b> . . . . .	Coloration verte par le chlore et l'ammoniaque. Cette couleur passe au rose-rouge sous l'influence du prussiate jaune.
<b>Brucine.</b> . . . . .	La coloration rouge par l'acide nitrique disparaît peu à peu et devient jaune par la chaleur. L'addition d'un réducteur (protochlorure d'étain ou sulfhydrate d'ammoniaque) provoque alors la production d'une belle couleur violette.
<b>Vératrine.</b> . . . . .	Isolée elle fond à + 115. — Propriété sternutatoire énergique.
<b>Salicine.</b> . . . . .	La couleur rouge qui résulte de l'action de l'acide sulfurique à froid disparaît par addition d'eau. — Si la quantité est notable, faire bouillir avec l'acide chlorhydrique étendu et chercher le glucose.
<b>Strychnine.</b> . . . . .	La réaction de l'acide sulfurique et du bichromate sur la strychnine est masquée ou empêchée en présence de la morphine.

# VERIFICATIONS

## II. — TABLEAU DES SOLUBILITÉS

Contrôler en premier lieu les diverses solubilités des corps en agitant successivement : 1<sup>o</sup> la solution sulfurique ; 2<sup>o</sup> et, après elle, la solution alcalinisée par l'ammoniac, d'abord avec de l'essence de pétrole, puis avec du *chloroforme*, ensuite avec de la benzine et enfin avec de l'alcool amylique conformément au Tableau ci-dessous, qui peut servir en outre pour la recherche qualitative de certains alcaloïdes dont il n'est pas fait mention au Tableau des déterminations.

	LE PÉTROLE DISSOUT D'ABORD :	PUIS LE CHLOROFORME ENLÈVE :	LA BENZINE DISSOUT ENSUITE :	ALCOOL AMYLIQUE
<p style="text-align: center;"><i>Premier traitement.</i></p> <p>La liqueur étant acide . . . . .</p>	<p>Pipérin (qui cristallise par évaporation).</p> <p>Acide picrique (id.).</p> <p>Camphre (id.).</p> <p>Phénols.</p> <p>Essences diverses.</p> <p style="text-align: center;"><small>Nota. — Cités seulement pour mémoire.</small></p>	<p><b>Caféine</b> (cristallise par évaporation).</p> <p><b>Cantharidine</b> (id.).</p> <p><b>Digitaline.</b></p> <p><b>Théobromine.</b></p> <p><b>Narcotine.</b></p> <p><b>Thébaïne.</b></p> <p><b>Papavérine.</b></p>	<p><b>Caféine</b> (nouvelle proportion).</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p>	<p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p>
	<p style="text-align: center;"><i>Second traitement.</i></p> <p>La liqueur est alcalinisée par l'ammoniac . . . . .</p>	<p><b>Strychnine</b> (cristall.).</p> <p><b>Brucine</b> (cristall.).</p> <p><b>Nicotine.</b></p> <p><b>Cicutine.</b></p> <p><b>Aniline</b> (et analogues).</p> <p><b>Triméthylamine.</b></p> <p><b>Quinine.</b></p> <p><b>Vératrine.</b></p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p>	<p><b>Cinchonine</b></p> <p><b>Codéine.</b></p> <p><b>Atropine.</b></p> <p><i>Strychnine...</i></p> <p><i>Brucine...</i></p> <p><i>Quinine...</i></p> <p><i>Cicutine...</i></p> <p><i>Nicotine...</i></p> <p><i>Thébaïne...</i></p> <p><i>Morphine, peu à peu.</i></p> <p><i>Narcéine (traces).</i></p>	<p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p> <p>»</p>





DÉTERMINATION DE QUELQUES ACIDES ORGANIQUES DANS UN MÉLANGE DE SELS ALCALINS

VÉRIFICATIONS

En général, chercher à obtenir les éthers des acides en question.

<p>Sur la lame de platine, la matière chauffée avec précaution.</p>	<p>Ne noircit pas. — Le précipité argentique est épuisé par l'eau chaude et le liquide traité par l'acide sulfurique en léger excès. Distiller et chercher dans la partie volatile les acides.</p>	<p>Précipité. — On traite par l'alcool.</p>	<p>Résidu. — Forme spéciale au microscope.</p>	<p>Solution. — On évapore et traite par le chloroforme.</p>	<p>Solution.</p>	<p>Résidu.</p>	<p><b>Formique.</b></p>	<p><b>Acétique.</b></p>	<p>Réduction des sels d'argent (éviter <math>AzH^3</math>). — Éther formique.</p>	<p>Cacodyle. — Éther acétique.</p>		
											<p>Noircit. — On ajoute de l'acide sulfurique en léger excès.</p>	<p>Précipité :</p>
<p>Liqueur. — Ajouter d'abord eau baryte et filtrer. Porter à l'ébullition avec <math>Na_2CO_3</math>. Filtrer puis ajouter HCl en léger excès et chauffer au bain-marie. Enfin verser <math>AzH^4Cl</math> et CaCl.</p>	<p>Précipité. — On redissout dans HCl, puis <math>AzH^3</math>, on filtre bouillant.</p>	<p>Solution qui donne par <math>Fe^{2+}Cl^{2+}</math>.</p>	<p>Rien.</p>	<p>Précipité brun.</p>	<p><b>Paratartrique.</b></p>	<p><b>Tartrique.</b></p>	<p><b>Citrique.</b></p>	<p><b>Malique.</b></p>	<p>Dégagement de <math>CO + CO^2</math> quand on chauffe avec l'acide sulfurique. La matière ne noircit pas sur la lame de platine.</p>	<p>Le paratartrate de chaux se dissout dans l'acide acétique, l'oxalate au contraire y est insoluble.</p>		
											<p>Liqueur. — On ajoute 2 ou 3 vol. d'alcool.</p>	<p>Liqueur. — On distille alcool et dans liqueur neutre on verse <math>Fe^{2+}Cl^{2+}</math>.</p>

NOTA. — Après la séparation des derniers acides ci-dessus à l'état de succinate ou benzoate de fer le résidu liquide peut retenir des traces des acides formique et acétique.