

TRAITÉ COMPLET
DE
CHIMIE ANALYTIQUE

Paris. — Imprimerie de L. MARTINET, rue Mignon, 2.

TRAITÉ COMPLET
DE
CHIMIE ANALYTIQUE

PAR
M. HENRI ROSE

ÉDITION FRANÇAISE ORIGINALE

ANALYSE QUANTITATIVE

PARIS
VICTOR MASSON ET FILS
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE
1862

TABLE DES MATIÈRES.

ANALYSE QUANTITATIVE.

I..... Potassium.....	2	XXV.... Bismuth.....	232
II..... Sodium.....	13	XXVI... Uranium.....	243
III..... Lithium.....	19	XXVII.. Cuivre.....	253
IV..... Baryum.....	23	XXVIII.. Argent.....	268
V..... Strontium.....	26	XXIX... Mercure.....	279
VI..... Calcium.....	31	XXX... Rhodium.....	306
VII.... Magnesium.....	41	XXXI... Palladium.....	313
VIII.... Aluminium.....	60	XXXII.. Iridium.....	319
IX..... Glucinium.....	75	XXXIII.. Ruthenium.....	325
X..... Thorium.....	80	XXXIV.. Osmium.....	328
XI..... Yttrium.....	83	XXXV... Platine.....	345
XII.... Terbium.....	87	XXXVI.. Or.....	369
XIII.... Erbium.....	88	XXXVII.. Étain.....	384
XIV.... Cerium.....	89	XXXVIII. Antimoine.....	406
XV.... Lanthane.....	94	XXXIX.. Titane.....	431
XVI.... Didyme.....	97	XL..... Tantale.....	452
XVII... Zirconium.....	99	XLI.... Niobium.....	469
XVIII... Manganèse.....	102	XLII... Tungstène.....	478
XIX.... Fer.....	130	XLIII... Molybdène.....	490
XX.... Zinc.....	163	XLIV... Vanadium.....	498
XXI... Cobalt.....	177	XLV... Chrome.....	505
XXII... Nickel.....	197	XLVI... Arsenic.....	526
XXIII... Cadmium.....	245	XLVII... Tellure.....	580
XXIV... Plomb.....	249	XLVIII... Sélénium.....	598

XLIX..... Soufre.....	616	LVII..... Carbone.....	958
L..... Phosphore.....	694	LVIII..... Nitrogène.....	1023
LI..... Fluor.....	757	LIX..... Hydrogène.....	1112
LII..... Chlore.....	777	LX..... Oxygène.....	1205
LIII..... Brome.....	815	ADDENDA.....	1207
LIV..... Iode.....	824	TABLE DES MATIÈRES (par ordre alpha-	
LV..... Silicium.....	840	bétique des corps simples).....	1223
LVI..... Bore.....	939		

TRAITÉ COMPLET

D'ANALYSE CHIMIQUE

ANALYSE QUANTITATIVE

La deuxième partie de cet ouvrage contient une description des méthodes à l'aide desquelles on peut, dans les substances composées, séparer les unes des autres les parties constituantes de ces substances et déterminer leur quantité lorsqu'on a déjà trouvé, par l'analyse qualitative, la nature de ces parties constituantes.

Les méthodes à l'aide desquelles s'opère la détermination quantitative des diverses substances, sont disposées de telle sorte que les corps que l'on appelle bases, sont envisagés en premier lieu et sont suivis de ceux qui, lorsqu'ils se combinent, présentent des propriétés acides. Pour le potassium, on s'est borné à la détermination quantitative de la potasse ; pour le sodium qui vient ensuite, on a indiqué, non-seulement la détermination quantitative de la soude, mais aussi les méthodes qui permettent de séparer la soude de la potasse et de déterminer les quantités des deux oxydes alcalins qui étaient contenus dans le mélange. De même, en passant en revue toute la série des corps simples, on trouve d'abord l'indication du moyen d'en opérer la détermination quantitative : après cette indication, viennent les méthodes à l'aide desquelles on peut, dans ses combinaisons, séparer le corps simple que l'on examine de tous ceux qui le précèdent. De cette manière, on peut trouver immédiatement et sans difficulté toutes les méthodes qu'il est nécessaire de connaître lorsqu'il se présente une analyse quantitative à opérer. Cette recherche est rendue encore plus facile par la table qui est jointe à ce volume.

I. — POTASSIUM.

DOSAGE DU POTASSIUM ET DE LA POTASSE.

On détermine ordinairement, à l'état de sulfate de potasse ou bien encore à l'état de chlorure de potassium, la quantité de potassium ou de potasse contenue dans une substance à analyser, lorsqu'il n'existe dans cette substance aucune autre base dont la potasse doit être séparée; on déduit ensuite du poids du sulfate de potasse ou du chlorure de potassium la quantité de potassium ou de potasse. Dans des cas rares seulement, on sépare, dans les analyses quantitatives, la potasse à l'état de nitrate ou de carbonate de potasse.

Dosage de la potasse à l'état de sulfate de potasse.

Si la potasse existe dans une dissolution à l'état de sulfate de potasse, on évapore cette dissolution jusqu'à siccité à une température peu élevée; on calcine le résidu ainsi obtenu et on le pèse. On doit employer de préférence une capsule de platine pour opérer l'évaporation; lorsqu'on en manque ou bien lorsqu'il existe simultanément dans la liqueur de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique, on se sert d'une capsule de porcelaine. La masse desséchée est enlevée aussi bien que possible, au moyen d'une spatule de platine, de la capsule où l'évaporation s'est faite; on la met dans une petite capsule de platine tarée ou dans un creuset de platine taré. Afin qu'il ne puisse rien rester dans le vase à évaporer, on le lave encore avec de l'eau et on verse également cette eau dans la petite capsule ou bien dans le creuset de platine, suivant que l'on a employé l'une ou l'autre. Lorsqu'on a ajouté l'eau de lavage au résidu de l'évaporation, la dissolution saline ainsi obtenue ne doit remplir le vase de platine que jusqu'à la moitié de son contenu ou seulement un peu plus. On évapore ensuite le tout avec précaution au bain-marie et on calcine le résidu.

Le sulfate de potasse, avant d'être calciné, doit être maintenu pendant assez longtemps à une température qui ne dépasse que légèrement le point d'ébullition de l'eau. Ce sel est anhydre et, comme tel, décrépite souvent avec force lorsqu'on le calcine, ce qui pourrait déterminer une perte considérable que l'on évite en opérant de la manière indiquée. S'il y avait, dans la dissolution, un excès d'acide sulfurique, on obtient, après l'évaporation, du bisulfate de potasse qui ne décrépite pas lorsqu'on le calcine dans un creuset de platine, mais qui ne perd complètement son excès d'acide sulfurique qu'avec beaucoup de difficulté. Pour le transformer facilement et complètement en sulfate neutre de potasse, on doit, d'après *Berzelius*, calciner légèrement le bisulfate, introduire dans le creuset de platine devenu froid un petit morceau de carbonate d'ammoniaque bien sec, placé sur une petite lame de platine, en ayant soin que le couvercle du creuset ne le ferme pas hermétiquement, et soumettre peu à peu le tout

à une température rouge intense. L'excès d'acide sulfurique du bisulfate de potasse se dégage facilement dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque et il reste comme résidu du sulfate neutre de potasse; la masse qui, auparavant, fondait facilement, n'est maintenant fusible qu'avec difficulté. On doit répéter l'opération jusqu'à ce que le poids du creuset ne change plus, ou du moins jusqu'à ce qu'il soit resté le même après deux calcinations et deux pesées consécutives; en opérant ainsi, on est sûr que l'excès d'acide sulfurique est chassé. — On peut aussi mettre directement un petit morceau de carbonate d'ammoniaque dans le creuset de platine sur le sulfate acide de potasse, chauffer d'abord très faiblement, puis calciner, et répéter l'opération plusieurs fois jusqu'à ce que le poids du creuset ne change plus. Dans tous les cas, le creuset de platine doit être muni d'un couvercle de platine convexe; pendant la calcination, il se produit dans la masse saline de légers soubresauts qui déterminent des projections et il se dépose sur la partie convexe du couvercle un peu de sulfate de potasse, circonstance à laquelle on doit faire beaucoup d'attention. Le carbonate d'ammoniaque doit toujours être ajouté au sel, pendant qu'il est froid, et ne doit jamais être projeté, pendant la calcination, sur le sel en fusion.

Si, dans la liqueur dans laquelle on doit déterminer la potasse à l'état de sulfate de potasse, il existe un excès très considérable d'acide sulfurique, bien plus qu'il n'est nécessaire pour former du bisulfate de potasse, on pourrait être exposé à une perte très forte, si on voulait séparer par l'action de la chaleur l'excès d'acide du sel en opérant dans un petit creuset de platine; en outre, cela exigerait un temps très long. Dans ce cas, on fait mieux d'évaporer la liqueur dans une capsule de platine et de chasser l'excès d'acide sulfurique en élevant peu à peu la température, de manière que, à la fin, il reste seulement du bisulfate de potasse. La capsule de platine doit être d'une dimension telle que l'opération puisse encore avoir lieu au-dessus d'une lampe; mais plus la capsule de platine est grande, plus il est facile de chasser l'acide sulfurique sans éprouver de perte. On met le sel ainsi desséché dans un petit creuset de platine taré et on lave soigneusement la capsule de platine avec de l'eau. Si, outre l'acide sulfurique, il existe dans la liqueur de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique, on doit évaporer dans une capsule de porcelaine. Mais il y a des inconvénients à chasser l'excès d'acide sulfurique par l'évaporation dans une capsule de porcelaine. Il vaut mieux par suite chauffer la liqueur dans une capsule de porcelaine seulement jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique se soient volatilisés avec l'excès d'eau, verser ensuite le contenu dans une capsule de platine, laver la capsule de porcelaine, verser aussi l'eau de lavage dans la capsule de platine et chasser du contenu de la capsule de platine l'excès d'acide sulfurique.

Si l'on dissout dans l'eau le sulfate de potasse ainsi obtenu, il reste quelquefois comme résidu un peu de platine. La quantité de platine qui compose ce résidu, est souvent très peu considérable; cependant elle doit

être déterminée. On filtre la dissolution, on lave le platine et, après l'avoir calciné, on en détermine le poids; on le retranche du poids du sel de potasse obtenu, et on s'assure si la tare du petit creuset de platine, dans lequel on a opéré la pesée du sulfate de potasse, est bien restée la même.

Dosage de la potasse à l'état de chlorure de potassium.

Si, dans la liqueur, le potassium existe à l'état de chlorure de potassium, on évapore cette liqueur à siccité et on chauffe le résidu de la dessiccation dans un petit creuset de platine taré jusqu'au rouge naissant. Le chlorure de potassium, étant un sel anhydre, décrépite au rouge naissant; on doit par suite le chauffer faiblement pendant quelque temps avant de le calciner comme il vient d'être indiqué pour le sulfate de potasse. — Il est en outre nécessaire de ne pas calciner le sel trop fortement, ni pendant trop longtemps, et il faut éviter autant que possible le contact de l'air pendant la calcination; en effet, si on calcine le sel trop fortement, ou si surtout le sel est soumis, pendant la calcination, à un fort courant d'air, il peut se volatiliser une quantité de chlorure de potassium qui n'est pas peu considérable. On doit par suite conseiller d'opérer la calcination du sel dans un creuset entièrement fermé. — En déterminant dans le chlorure de potassium la proportion de chlore à l'aide de l'analyse volumétrique, on peut, au moyen de cette détermination, trouver la proportion de potassium ou de potasse qui y est contenue.

Dosage de la potasse à l'état de nitrate de potasse.

Si, dans la liqueur, la potasse est combinée avec l'acide nitrique, on évapore cette liqueur jusqu'à siccité; la masse ainsi desséchée est exposée à une chaleur modérée qui ne doit dépasser que d'un petit nombre de degrés le point d'ébullition de l'eau, jusqu'à ce que l'on trouve que son poids ne se modifie plus. On ne doit pas chauffer le nitrate de potasse jusqu'à ce qu'il fonde: en effet, par la fusion, surtout si elle était trop prolongée, le sel pourrait perdre de l'oxygène et être transformé partiellement en nitrite de potasse. Si le nitrate de potasse contient des traces de substances organiques, il se produit ainsi une décomposition vive d'une partie de l'acide nitrique, ce qui pourrait facilement, si l'on manquait de précaution, déterminer une légère perte. — Pour être plus sûr du résultat, on doit, après avoir pesé le nitrate de potasse, sursaturer avec précaution le sel par l'acide sulfurique: après avoir traité ensuite le sel acide par le carbonate d'ammoniaque, on le transforme en sulfate de potasse (on peut aussi traiter immédiatement le nitrate de potasse par le sulfate d'ammoniaque). On peut également transformer le nitrate de potasse en chlorure de potassium, en le mélangeant dans le creuset avec du chlorure d'ammonium et en chauffant le mélange jusqu'à volatilisation du sel ammoniacal. En traitant ainsi à deux ou trois reprises le nitrate de potasse par le chlorure d'ammonium, ou bien en continuant jusqu'à ce que le poids de la masse ne diminue plus ou reste immuable, on transforme complètement le nitrate

de potasse en chlorure de potassium qui est exempt de toute trace d'acide nitrique. Si le nitrate de potasse est fondu, il ne peut pas être bien mélangé avec le chlorure d'ammonium; on l'humecte alors avec une ou deux gouttes d'eau, on y ajoute environ trois fois son poids de chlorure d'ammonium, et on chauffe avec précaution d'abord faiblement et ensuite plus fortement. On doit employer ici un petit creuset de porcelaine, et non un creuset de platine. Dans le premier, on ne peut pas facilement amener à fusion le chlorure de potassium au moyen de la chaleur d'une petite lampe, ce qui fait éviter toute volatilisation du sel. — On transforme quelquefois au moyen d'un peu de noir de fumée le nitrate de potasse en carbonate de potasse; mais cette méthode ne doit pas être employée. Cette transformation s'opère parfaitement bien en chauffant le nitrate de potasse avec de l'acide oxalique dans un creuset de platine. Le creuset doit être recouvert d'un couvercle de platine qui ne le ferme pas hermétiquement: en outre, le creuset ne doit pas être trop petit pour éviter les projections. Si l'on ajoute une seconde fois un peu d'acide oxalique dans le creuset et si l'on chauffe de nouveau, la transformation est complète. Le carbonate de potasse ainsi obtenu contient un peu de charbon libre, ce qui le rend un peu noirâtre ou plutôt gris, et ne peut devenir que difficilement blanc par la calcination au contact de l'air: cependant la quantité de charbon avec laquelle il est mélangé, est excessivement peu considérable. — On ne peut pas réussir à opérer ni au moyen du carbonate d'ammoniaque, ni au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, la transformation du nitrate de potasse en carbonate de potasse.

Dosage de la potasse à l'état de carbonate de potasse.

Si, dans la liqueur, il existe seulement du carbonate de potasse, on peut l'évaporer et calciner le carbonate de potasse dans le creuset de platine. Avant la calcination, on ajoute au carbonate de potasse un peu de carbonate d'ammoniaque solide pour transformer en carbonate de potasse les traces d'hydrate de potasse qu'il pourrait y avoir. Mais comme le carbonate de potasse attire facilement l'humidité de l'air, il est difficile d'en faire, même après l'avoir calciné, une pesée qui puisse présenter un degré de certitude convenable; la pesée doit être opérée dans un creuset de platine aussi bien fermé que possible. Il vaut mieux cependant, avant d'évaporer, ajouter de l'acide chlorhydrique à la liqueur et déduire ensuite du chlorure de potassium obtenu la quantité de carbonate de potasse qui existait primitivement dans la liqueur. On peut aussi, après avoir évaporé la liqueur à siccité et avoir calciné le résidu de l'évaporation, peser le carbonate de potasse que l'on obtient ainsi, le traiter par l'acide chlorhydrique dans le creuset de platine, évaporer très lentement le tout jusqu'à siccité et calciner faiblement: on déduit de la quantité du chlorure de potassium obtenu la quantité de carbonate de potasse qui existait dans la liqueur. Cette méthode exige de très grandes précautions;

il ne faut ajouter l'acide chlorhydrique au carbonate de potasse qu'en très petites quantités à la fois, afin que, par suite du dégagement de l'acide carbonique, il ne se produise pas une effervescence trop vive qui déterminerait une perte considérable. Pendant que l'on ajoute l'acide, le creuset doit être recouvert avec un verre de montre ou avec une autre surface vitreuse convexe, ou bien encore avec un couvercle de platine convexe, et doit être placé dans une capsule de porcelaine ou de platine, afin qu'il ne puisse pas y avoir de perte par projection. Après la sursaturation, on lave la surface vitreuse ou le couvercle, on lave également la capsule et on évapore avec précaution le tout jusqu'à siccité. — On évite ces difficultés en transformant le carbonate en chlorure au moyen du chlorure d'ammonium.

Détermination de la potasse lorsqu'elle est combinée avec des substances organiques. — Si la potasse est combinée avec des substances organiques, on détermine ordinairement la quantité de potasse en transformant par la calcination la combinaison en carbonate de potasse. On chauffe la combinaison organique dans un creuset de platine au contact de l'air, d'abord faiblement et ensuite plus fortement. Dans la plupart des cas, il n'est pas possible d'opérer ainsi la combustion complète du charbon qui devient libre ; on obtient ordinairement comme résidu de la calcination un mélange de couleur noire composé de carbonate de potasse qui contient de la potasse libre et de charbon qui a été préservé de l'oxydation par le sel de potasse. On traite ordinairement le mélange de couleur noire par une petite quantité d'eau qui dissout le carbonate de potasse : le charbon qui ne s'est pas dissous et qui reste comme résidu, peut ensuite être incinéré complètement. Mais ce qui vaut le mieux, c'est d'ajouter peu à peu de très petites quantités de nitrate d'ammoniaque à la masse noire ou noirâtre que l'on a obtenue par la calcination et de chauffer le tout avec précaution ; de cette manière, le charbon brûle vivement. On répète l'opération jusqu'à ce que tout le charbon se soit oxydé et jusqu'à ce que la masse soit devenue incolore. La masse que l'on obtient ainsi est ordinairement fondue et est formée de carbonate de potasse et de nitrate de potasse. On ne doit pas la saturer par l'acide nitrique et la transformer ainsi en nitrate de potasse ; mais si on la traite par le chlorure d'ammonium, suivant la méthode indiquée page 4, il se forme du chlorure de potassium, et si on la traite de la même manière par le sulfate d'ammoniaque, il se forme du sulfate de potasse. — Ces deux opérations s'exécutent très bien dans un petit creuset de porcelaine ; la calcination du sel de potasse dans la composition duquel entre l'acide organique s'opère mieux dans un petit creuset de platine.

On détermine très fréquemment, surtout dans les analyses faites au point de vue technique, la proportion de potasse contenue dans un carbonate de potasse, soit par la perte de poids qu'il subit lorsqu'on en traite un certain poids par un acide, soit en suivant la méthode volumétrique, par la quantité d'acide qui est nécessaire pour saturer le carbonate de potasse. Ces deux méthodes, que l'on peut employer même dans des analyses

exactes, seront décrites plus loin avec détail, la première, en traitant de la détermination de l'acide carbonique, la seconde, dans l'Appendice, à l'article où il sera traité en particulier des méthodes d'analyse par les volumes. Ainsi que nous venons de l'indiquer pour le carbonate neutre de potasse, on peut, à l'aide des méthodes volumétriques, déterminer la proportion de potasse contenue dans le bicarbonate de potasse et dans l'hydrate de potasse. On détermine ordinairement aussi, par les méthodes volumétriques, la quantité de potasse contenue dans la potasse du commerce. (On expliquera également dans l'Appendice comment on peut chercher dans la potasse du commerce les impuretés qui pourraient avoir de l'influence sur la détermination de la potasse par les procédés volumétriques.)

Comme l'hydrate de potasse, lorsqu'on doit obtenir la potasse sous cette forme dans les recherches analytiques, ne peut pas être pesé avec quelque certitude, puisqu'il absorbe avec une grande facilité tant l'eau que l'acide carbonique contenus dans l'air, on le transforme en carbonate de potasse avant d'opérer la détermination de la potasse. Le meilleur moyen d'opérer la transformation est d'ajouter avec précaution un peu de carbonate d'ammoniaque à la dissolution que l'on doit évaporer et d'évaporer le tout jusqu'à siccité dans un creuset ou dans une capsule de platine. On peut aussi transformer l'hydrate de potasse solide en carbonate de potasse en y ajoutant un peu de carbonate d'ammoniaque solide et en chauffant le tout. Le mieux, dans ce cas, est d'opérer dans un petit creuset d'argent.

Dosage de la potasse dans les sels de potasse en présence des sels ammoniacaux.

Si, dans les liqueurs dans lesquelles la potasse existe à l'état de sulfate de potasse ou à l'état de chlorure de potassium, il existe en même temps des sels ammoniacaux, comme cela se présente très fréquemment, ces sels ammoniacaux sont chassés lorsqu'on évapore la dissolution à siccité et lorsqu'on calcine le résidu de l'évaporation. Pendant que les sels ammoniacaux se séparent ainsi, on doit tant en présence du chlorure de potassium que surtout en présence du sulfate de potasse, prendre de grandes précautions dont la non-observation pourrait embarrasser beaucoup un commençant et pourrait occasionner de grandes pertes.

Lorsque la dissolution de chlorure de potassium contient beaucoup de chlorure d'ammonium, on l'évapore jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine ou mieux dans une capsule de platine. On doit, autant que possible, opérer l'évaporation sans interruption pour empêcher l'efflorescence du sel dissous pour laquelle ce sel a précisément une grande tendance. On place dans un petit creuset de platine taré une quantité de la masse desséchée qui soit seulement suffisante pour remplir les trois quarts de la contenance du creuset; si la masse desséchée s'élève à une quantité plus forte, on ne doit pas mettre en une fois la totalité de cette masse dans le creuset de platine. On chauffe le creuset d'abord faiblement, surtout lorsque le sel n'a pas été complètement desséché, et ensuite plus

fortement, en ayant soin de le maintenir au rouge naissant jusqu'à ce que tout le chlorure d'ammonium se soit volatilisé. Pendant la calcination, le couvercle doit être placé sur le creuset de manière à couvrir seulement environ les trois quarts de son orifice. La séparation du chlorure d'ammonium ne présente aucun inconvénient pour la détermination quantitative du chlorure de potassium. En effet, par la première action de la chaleur, le sel ne fond pas, mais passe immédiatement de l'état solide à l'état gazeux. Pendant tout le temps que le chlorure d'ammonium se dégage, il ne peut pas se volatiliser une trace de chlorure de potassium. Après le refroidissement du creuset, on y porte le reste de la masse desséchée et on calcine de nouveau faiblement. On lave alors la capsule dans une quantité d'eau aussi petite que possible et on évapore cette eau de lavage jusqu'à siccité dans le creuset de platine; on calcine avec précaution le résidu desséché et on détermine la quantité de chlorure de potassium qui reste comme résidu de la calcination.

Même lorsqu'il n'existe, dans le résidu desséché, qu'une petite quantité de chlorure d'ammonium mélangée avec le chlorure de potassium, on ne doit jamais le porter dans le creuset de platine et y ajouter ensuite l'eau de lavage de la capsule. On doit toujours, avant d'ajouter l'eau de lavage, chasser par la calcination le chlorure d'ammonium contenu dans le résidu desséché. Si, en effet, on cherche à évaporer l'eau de lavage dans le petit creuset, lorsqu'il y a encore du chlorure d'ammonium, on réussit rarement à y arriver sans qu'il se produise une perte, attendu que le sel, en s'effleurissant, passe, pendant l'évaporation, au-dessus des bords du creuset. Même lorsqu'on évapore seulement, dans un petit creuset, une très grande quantité de chlorure de potassium avec l'eau de lavage, il peut, par le moyen indiqué, si l'on manque de précaution, se produire une perte que l'on ne peut du reste pas entièrement éviter, lorsqu'il y a beaucoup de chlorure d'ammonium. Lorsque, cependant, on expérimente comme cela a été indiqué, il ne se fait pas de perte lorsqu'on chasse le chlorure d'ammonium par la calcination: en effet, le chlorure d'ammonium ne fond pas avant de se volatiliser. Le chlorure de potassium ainsi obtenu, est fréquemment noir ou gris après que le sel ammoniac en a été séparé, parce que le chlorure d'ammonium, en se volatilisant, laisse souvent comme résidu un peu de charbon qui le rendait impur; mais, si l'on fait fondre ensuite le chlorure de potassium avec beaucoup de précaution, il devient incolore.

Il peut quelquefois arriver que, dans une dissolution, il existe en même temps du chlorure de potassium et de l'oxamate d'ammoniaque, et que, par l'évaporation à siccité, le dernier sel doit être chassé. Dans ce cas, une partie assez considérable du chlore contenu dans le chlorure de potassium est chassée à l'état d'acide chlorhydrique, et le résidu de la calcination est formé de chlorure de potassium mélangé avec une quantité plus ou moins grande de carbonate de potasse (v. Kobell). — Dans ce cas, on doit transformer avec précaution le carbonate de potasse en chlorure de potassium, ou bien en sursaturer par l'acide chlorhydrique,

ou mieux en ajoutant du sel ammoniac pur et en calcinant faiblement le tout.

Lorsque, en même temps que le chlorure de potassium, il y a de l'acide oxalique libre, et, lorsque l'on cherche à chasser ce dernier par l'action de la chaleur, la quantité de carbonate de potasse qui se forme est encore plus considérable.

Mais si, dans la dissolution ou bien dans la masse évaporée à siccité, il existe, outre le chlorure de potassium et l'oxalate d'ammoniaque, du chlorure d'ammonium, comme cela arrive très fréquemment, il ne se forme pas de carbonate de potasse par la calcination. En effet, le carbonate de potasse est transformé en chlorure de potassium par le chlorure d'ammonium.

Lorsqu'on doit séparer le sulfate d'ammoniaque du sulfate de potasse, il faut opérer avec encore plus de précaution; on évapore également jusqu'à siccité la dissolution dans une capsule de platine, mais, lorsque la masse est évaporée, on élève peu à peu avec précaution la température jusqu'au rouge naissant, afin de chasser, dans la capsule même, la plus grande partie du sulfate d'ammoniaque. Cela présente quelques difficultés: en effet, le sulfate d'ammoniaque fond par l'action de la chaleur, entre en ébullition et détermine des soubresauts souvent assez violents qui pourraient facilement être la cause d'une perte si l'on opérait la calcination dans un petit creuset de platine. On chauffe la capsule de platine jusqu'à ce que le sel ammoniacal se soit complètement volatilisé; on met le résidu dans le petit creuset de platine, on lave la capsule avec de l'eau, on évapore l'eau de lavage jusqu'à siccité, et on traite la masse desséchée par le carbonate d'ammoniaque, pour la transformer en sulfate de potasse neutre. En effet, quoique le sel qui était dissous dans la liqueur avec le sulfate neutre d'ammoniaque, fût du sulfate neutre de potasse, le résidu évaporé jusqu'à siccité et calciné, contient du sulfate acide de potasse.— Lorsqu'on dissout le sulfate neutre de potasse calciné, il reste fréquemment dans ce cas, comme résidu insoluble, une petite quantité de platine que l'on sépare par filtration, et dont on détermine la quantité pour en retrancher le poids de celui du sel neutre.

Si, outre le sulfate de potasse et le sulfate d'ammoniaque, la masse évaporée à siccité contient encore du chlorure d'ammonium, on chasse d'abord ce dernier sel par l'action de la chaleur. Comme le sel ne fond pas, sa séparation peut s'opérer sans inconvénient.

Si une dissolution contient en même temps du nitrate de potasse et du nitrate d'ammoniaque, la masse évaporée à siccité doit être chauffée dans une capsule de porcelaine. Le nitrate d'ammoniaque se décompose en gaz protoxyde de nitrogène et en eau; mais, au contact de l'air, il se dégage aussi beaucoup de sel ammoniacal sous forme de fumées épaisses, et, par une chaleur plus intense, il peut s'opérer une décomposition avec inflammation. Il est difficile de saisir l'instant où l'on doit cesser de chauffer pour obtenir le nitrate de potasse exempt de sel ammoniacal. On ne doit pas chauffer le mélange salin dans un vase de platine, parce que ce vase

serait attaqué. Il vaut mieux transformer le sel en sulfate de potasse par l'action de l'acide sulfurique, et déterminer le sulfate de potasse de la manière qui a été décrite précédemment.

Mais si le résidu évaporé jusqu'à siccité contient, en même temps que le sel de potasse, du nitrate d'ammoniaque et du chlorure d'ammonium, on ne peut pas chasser les sels ammoniacaux par la calcination. En effet, lorsque ces combinaisons ammoniacales sont, l'une par rapport à l'autre, dans une certaine proportion, elles se décomposent toutes deux réciproquement à une température élevée, avec explosion, et, si la calcination avait lieu dans une capsule de platine, le platine serait attaqué. — On doit, dans ce cas, mettre le résidu desséché dans une capsule de porcelaine, y ajouter un excès d'acide sulfurique concentré et chauffer pour décomposer le sel. En chauffant avec les précautions indiquées précédemment, le sulfate d'ammoniaque et l'acide sulfurique libre sont séparés du sulfate de potasse.

Si ces combinaisons salines ammoniacales existent dans une dissolution, en même temps qu'un sel de potasse, on peut également y ajouter de l'acide sulfurique et évaporer le tout dans une capsule de porcelaine.

Si un résidu évaporé à siccité contient, outre le sulfate de potasse, du sulfate et du nitrate d'ammoniaque, et en même temps du chlorure d'ammonium, on doit le traiter par l'acide sulfurique concentré dans une capsule de porcelaine.

Dosage de la potasse à l'état de chlorure double de platine et de potassium.

Si la potasse est combinée avec un autre acide que ceux qui ont été indiqués précédemment, et spécialement avec un acide dont on ne puisse pas chasser un excès par la calcination du sel de potasse, on doit déterminer la quantité du sel de potasse par les méthodes qui sont décrites avec détail dans ce qui suit. On indiquera seulement ici les méthodes à l'aide desquelles on détermine la quantité de potasse contenue dans une combinaison saline, lorsqu'elle est combinée avec des acides qui sont par eux-mêmes solubles dans l'alcool, comme cela arrive dans la plupart des cas. Si le potassium est combiné avec l'iode, on peut aussi employer les mêmes méthodes : cependant, pour pouvoir doser dans ce cas le potassium à l'état de chlorure double de platine et de potassium, il faut déplacer préalablement l'iode au moyen du chlore.

Pour doser la potasse au moyen du chlorure de platine, on dissout dans une petite quantité d'eau la combinaison qui contient de la potasse ; on y ajoute un excès de dissolution de chlorure de platine, et on évapore le tout très lentement au bain-marie jusqu'à siccité. Dès que l'on ajoute la dissolution de chlorure de platine, le chlorure de platine et de potassium qui est peu soluble se sépare. Si cependant la dissolution est trop étendue, la séparation n'a lieu que pendant l'évaporation de la liqueur. Après avoir desséché la masse au bain-marie, on verse sur cette masse de l'alcool concentré auquel on a ajouté un peu d'éther (en volume environ $\frac{1}{2}$ du volume

de l'alcool). Le précipité de chlorure double de platine et de potassium, qui est insoluble dans l'alcool et surtout dans le mélange d'alcool et d'éther, est jeté sur un filtre pesé d'avance ; on lave ce précipité avec le mélange d'alcool et d'éther, et on le dessèche à 100° dans un appareil à dessiccation jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. Du poids du précipité ainsi desséché, on déduit la quantité de potasse. Si la substance qui contient de la potasse et que l'on doit analyser, est soluble dans l'alcool, on peut ajouter à sa dissolution alcoolique une dissolution alcoolique de chlorure de platine et ensuite un peu d'éther, jeter sur un filtre le précipité de chlorure double de platine et de potassium ainsi formé, lorsqu'il s'est complètement déposé, et le laver avec le mélange d'alcool et d'éther. Dans la liqueur alcoolique séparée par filtration du chlorure double de platine et de potassium, l'acide avec lequel la potasse était combinée reste dissous. Cette liqueur contient en outre l'excès de chlorure de platine que l'on a ajouté.

Pour éviter le lavage avec de l'alcool contenant de l'éther, on a proposé d'évaporer à siccité le chlorure double de platine et de potassium avec la liqueur dans laquelle il s'est précipité et de laver le résidu de l'évaporation avec une dissolution aqueuse de chlorure double de platine et de potassium saturée à la température ordinaire. Vers la fin, on lave avec un peu d'alcool (Peligot). Cette méthode présente certainement des avantages et doit être employée lorsqu'on n'a pas besoin d'une très grande exactitude.

On comprend parfaitement que, pour déterminer ainsi la potasse, il faut qu'il n'existe dans la liqueur aucun sel ammoniacal.

Lorsque la quantité de potasse contenue dans la substance à analyser est peu considérable, lorsque, par suite, le précipité de chlorure double de platine et de potassium obtenu est faible, et ne dépasse pas en poids quelques centigrammes, il n'est pas nécessaire de jeter ce précipité sur un filtre pesé d'avance. On peut employer un filtre qui ne soit pas pesé, pourvu qu'il ne soit pas trop grand. Après avoir lavé le sel avec de l'alcool contenant de l'éther, on le calcine, mais avec précaution, parce que, sans cela, il pourrait facilement se dégager, avec les vapeurs de chlore, une petite quantité de sel non décomposé, et même un peu de platine métallique que les vapeurs de chlore entraîneraient. On place dans le creuset de platine le sel enveloppé dans le filtre et on le chauffe modérément pendant quelque temps, en ayant soin de bien recouvrir le creuset de son couvercle, afin que le filtre se carbonise lentement et que le sel se décompose sans qu'il puisse y en avoir une petite portion qui soit entraînée mécaniquement. Après avoir ensuite ouvert le couvercle du creuset, on soumet le tout au contact de l'air à l'action d'une chaleur plus intense, afin d'incinérer le charbon du filtre, et on verse dans le creuset de platine sur le résidu calciné de l'eau qui dissout le chlorure de potassium et laisse un résidu insoluble de platine très divisé qui, à cause de sa grande pesanteur spécifique, tombe facilement au fond du creuset. On lave plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à ce que la liqueur décantée (qui doit être incolore et non faiblement jaunâtre, ce qui proviendrait de la non-décomposition

d'une petite quantité du sel de platine) ne trouble plus la dissolution de nitrate d'argent. On dessèche le platine dans le creuset, on le calcine et on le pèse ; de la quantité de platine ainsi trouvée, on déduit la quantité de potassium ou de potasse.

On doit cependant se garder d'employer cette méthode lorsque la quantité de chlorure double de platine et de potassium obtenue s'élève à plusieurs décigrammes. Dans ce cas, ou bien on obtient un résultat qui n'est pas exact, ou bien ce n'est qu'avec beaucoup de soin et beaucoup de précaution que l'on obtient un résultat exact. Par la calcination, le chlorure de potassium fond et recouvre le charbon provenant du filtre, en sorte que, plus tard, lorsqu'on ouvre le couvercle du creuset, ce charbon ne peut plus être incinéré et que cette incinération est encore difficile, même lorsque, en traitant par l'eau, on enlève la plus grande partie du chlorure de potassium, lorsqu'on dessèche le résidu ainsi obtenu et lorsqu'on le calcine. Une petite portion du sel de platine peut même ne pas avoir été décomposée et se dissoudre dans l'eau de lavage. On favorise la réduction du chlorure double de platine et de potassium en ajoutant à ce sel, après qu'il a été calciné, un peu d'acide oxalique bien sec et en calcinant de nouveau. Le moyen le plus sûr d'opérer la réduction complète du platine est de calciner le sel de platine dans une atmosphère de gaz hydrogène. Pour éviter que le gaz n'entraîne de la poudre, ce qui pourrait déterminer une perte, on ne fait pas passer le courant de gaz dans le creuset, avant que le sel ne soit déjà décomposé en partie par la calcination seule opérée avec précaution.

Dosage de la potasse à l'état d'hydrofluosilicate de potasse.

Dans quelques dissolutions, on peut précipiter la potasse à l'état d'hydrofluosilicate de potasse. Ce dernier sel n'est pas insoluble dans l'eau ; il y est seulement peu soluble ; mais il est complètement insoluble dans une liqueur à laquelle on a ajouté de l'alcool. Si, par suite, on ajoute à la dissolution d'un sel de potasse un excès d'acide hydrofluosilicique et si l'on verse sur la totalité de la liqueur un volume égal d'alcool concentré, la potasse est complètement précipitée à l'état d'hydrofluosilicate de potasse, qui doit être lavé avec de l'alcool étendu d'un volume égal d'eau. — Le sel, d'aspect volumineux, après qu'il a été lavé, est desséché à 100° sur un filtre pesé d'avance ; on déduit alors de son poids la proportion de potasse.

Cette méthode donne des résultats très exacts. On comprend bien que la liqueur ne doit pas contenir de substances qui soient insolubles dans l'alcool étendu et qui pourraient être précipitées en même temps que l'hydrofluosilicate de potasse. La potasse doit être combinée avec un acide qui, à l'état isolé, soit facilement soluble dans l'alcool.

Dans l'emploi de l'acide hydrofluosilicique, on ne doit pas manquer de mentionner cette circonstance qu'un acide hydrofluosilicique, lorsqu'il a été conservé pendant longtemps, même à l'état très étendu, dans des vases

de verre, n'est pas pur et n'est pas bon à employer. (ANALYSE QUALITATIVE, p. 646.) Il doit avoir été préparé aussi récemment que possible avant d'être employé, à moins que l'on ne soit en mesure de le conserver dans des vases métalliques, et notamment dans des vases de platine ou d'argent.

Dosage de la potasse à l'état de perchlorate de potasse.

L'acide perchlorique forme un excellent réactif pour séparer la potasse de plusieurs de ses combinaisons. Le perchlorate de potasse est très peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Si, par suite, on ajoute de l'acide perchlorique à la dissolution d'un sel de potasse, il s'en précipite du perchlorate de potasse; on doit évaporer le tout presque jusqu'à siccité, traiter la masse par l'alcool, et laver le sel avec de l'alcool, lorsqu'on veut déterminer la potasse. On dessèche le perchlorate de potasse et on le calcine avec beaucoup de précaution; il se dégage ainsi de l'oxygène et le perchlorate de potasse se transforme en chlorure de potassium dont on détermine le poids et dont on déduit le poids de la potasse.

II. — SODIUM.

DOSAGE DU SODIUM ET DE LA SOUDE.

Si le sodium est contenu sous forme de sel de soude ou de chlorure de sodium dans une liqueur dans laquelle il ne se trouve aucune autre substance que l'on doive en séparer, on le détermine en évaporant la liqueur de la même manière que cela a été indiqué pour le potassium. Dans la calcination du sulfate neutre de soude, on n'a pas à craindre une décrépitation. Si le sel contient un excès d'acide sulfurique, on doit le traiter par le carbonate d'ammoniaque pour le transformer en un sel neutre, de la même manière que cela a été indiqué pour le sel de potasse. Pour un grand excès d'acide sulfurique, on doit également, comme cela a été indiqué pour la potasse (p. 3), chasser cet excès d'acide sulfurique en calcinant le sel dans une capsule de platine. Le chlorure de sodium, de même que le chlorure de potassium, ne doit pas être calciné trop fortement, parce qu'il pourrait ainsi s'en volatiliser une petite quantité; cependant le chlorure de sodium est moins volatil que le chlorure de potassium.

Si les dissolutions de sulfate de soude et de chlorure de sodium contiennent des sels ammoniacaux, on opère, pour la détermination du sel de soude, de la même manière que pour la détermination des sels de potasse dans les mêmes circonstances (p. 7). — Si l'on veut déterminer la soude à l'état de nitrate de soude, on doit, pour opérer la pesée du sel, prendre un peu plus de précautions que pour la pesée du nitrate de potasse; en effet le nitrate de soude absorbe l'humidité de l'air plus facilement que le nitrate de potasse.

Si l'on doit déterminer la soude à l'état de carbonate de soude, on peut y parvenir plus facilement que pour déterminer la potasse à l'état de carbonate de potasse; en effet le carbonate de soude n'attire pas l'humidité si rapidement, ni si facilement que le carbonate de potasse; il est cependant nécessaire de calciner dans le creuset de platine taré le carbonate de soude jusqu'à ce qu'il soit fondu. Avant de commencer la calcination, on place sur le carbonate de soude un petit morceau de carbonate d'ammoniaque, afin de transformer en carbonate de soude les petites quantités d'hydrate de soude qu'il pourrait y avoir. — On détermine souvent dans le carbonate de soude la proportion de soude qu'il contient au moyen des procédés volumétriques, ou bien en chassant l'acide carbonique au moyen d'un acide fort, en déterminant le poids de l'acide carbonique par la perte de poids et en déduisant du poids de l'acide carbonique le poids de la soude. Il sera question plus loin de ces procédés avec détail, pour l'un, lorsqu'on traitera de la détermination de l'acide carbonique, et, pour l'autre, dans l'appendice. On recherche quelquefois la proportion de soude contenue dans le chlorure de sodium en déterminant par les procédés volumétriques la quantité de chlore que ce sel contient. — On ne peut pas, au moyen du chlorure de platine, séparer la soude des acides qui sont par eux-mêmes solubles dans l'alcool, comme cela a lieu pour la potasse; en effet, le chlorure double de platine et de sodium est soluble dans l'alcool. La soude ne peut pas non plus être déterminée au moyen de l'acide perchlorique; en effet, le perchlorate de soude est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La soude peut au contraire être complètement précipitée de ses dissolutions par l'acide hydrofluosilicique, de la même manière que la potasse, L'hydrofluosilicate de soude est, comme l'hydrofluosilicate de potasse, complètement insoluble dans une liqueur à laquelle on a ajouté de l'alcool. Pour précipiter la soude à l'état d'hydrofluosilicate de soude, on expérimente entièrement de la même manière que pour la précipitation de l'hydrofluosilicate de potasse (p. 12). Le résultat obtenu est très exact.

SÉPARATION DE LA SOUDE ET DE LA POTASSE.

Lorsqu'il existe dans une liqueur de la soude et en même temps de la potasse, on opère la séparation quantitative des deux bases de la manière suivante : si les deux oxydes alcalins existent dans une dissolution à l'état de chlorures, on évapore cette dissolution jusqu'à siccité; on met dans un creuset de platine taré les chlorures ainsi évaporés, on les chauffe avec précaution jusqu'au rouge naissant et on les pèse. Le mélange salin ainsi obtenu est dissous dans une petite quantité d'eau; on ne doit pas en employer plus qu'il n'est nécessaire pour laver le creuset de platine. On ajoute une quantité d'une dissolution concentrée de chlorure de platine suffisante pour que, non-seulement le chlorure de potassium, mais aussi le chlorure de sodium, puissent se combiner complètement

avec le chlorure de platine. Si l'on ajoute une trop petite quantité de chlorure de platine, il peut, lorsqu'on évapore, se mélanger du chlorure de sodium avec le chlorure double de platine et de potassium qui s'est séparé. Dans la plupart des cas, la potasse se sépare ainsi à l'état de chlorure double de platine et de potassium. On évapore le tout au bain-marie dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce que la liqueur ne présente plus qu'un très petit volume, sans cependant aller jusqu'à complète siccité; en effet, il est nécessaire que le chlorure double de platine et de sodium ne perde pas son eau de cristallisation. Si on laisse refroidir la capsule, le tout se prend en une masse solide : on traite cette masse par l'alcool (non par l'alcool anhydre, mais par l'alcool d'une densité de 0,83), auquel on ajoute le cinquième ou le sixième de son volume d'éther. Lorsque, préalablement, on a évaporé le tout jusqu'à complète siccité, le chlorure double de platine et de sodium ne se dissout que très lentement et souvent incomplètement dans l'alcool contenant de l'éther; mais si l'évaporation n'a pas été poussée trop loin, et si le sel a conservé son eau de cristallisation, il se dissout facilement, tandis que le chlorure double de platine et de potassium se sépare complètement. On jette ce dernier sur un filtre pesé, et on le lave avec de l'alcool contenant de l'éther. Pour de très petites quantités qui ne dépassent pas un poids de quelques centigrammes, on n'a pas besoin d'employer un filtre pesé, ainsi que cela a été indiqué page 11. — Lorsqu'on a déterminé le poids du chlorure de potassium contenu dans le précipité platinique, on peut retrancher ce poids de celui des deux chlorures pour obtenir par différence le poids du chlorure de sodium.

Cependant, comme l'expérience a démontré que les chimistes qui commencent et ceux qui ne travaillent pas avec une exactitude suffisante, trouvent souvent ainsi une quantité de sel de soude plus considérable qu'elle n'est réellement, on doit conseiller, dans la plupart des cas, de déterminer directement la quantité de chlorure de sodium. — Dans ce but, on évapore avec beaucoup de soin jusqu'à siccité la liqueur alcoolique filtrée et séparée ainsi du chlorure de platine et de potassium. On doit opérer cette évaporation dans une capsule de porcelaine, au-dessus d'une petite lampe; il faut en outre prendre des précautions afin que la liqueur alcoolique ne s'enflamme pas; elle ne doit, par conséquent, jamais être portée à l'ébullition, mais elle doit seulement être exposée à une température très peu élevée. La masse desséchée est chauffée fortement au-dessus d'une lampe, dans une capsule de porcelaine qui ne doit pas être d'un volume très considérable, afin d'opérer la décomposition du chlorure de platine. La décomposition est complète, lorsque, pendant la calcination, on a ajouté à la masse un peu d'acide oxalique pur, et elle a lieu à une température à laquelle le chlorure de sodium ne peut pas se volatiliser. Au lieu d'acide oxalique solide, il vaut mieux ajouter une dissolution aqueuse concentrée d'acide oxalique afin que cet acide se mélange mieux avec toute la masse et puisse pénétrer dans toutes les parties de cette masse

pour en réduire le platine. Après le refroidissement de la capsule, on y dissout le chlorure de sodium dans une petite quantité d'eau, on le sépare du platine réduit par filtration, on évapore la dissolution jusqu'à siccité, et on chauffe le chlorure de sodium jusqu'au rouge naissant, dans un creuset de platine préalablement taré. La capsule de porcelaine dans laquelle l'évaporation et la décomposition du chlorure double de platine et de potassium ont eu lieu, peut toujours être employée de nouveau à cette opération. Une petite portion du platine réduit se fixe si solidement dans la couverture de la porcelaine qu'il ne peut pas être séparé, ni dissous même par l'action de l'eau régale. Par l'action d'une chaleur intense seule, même en l'élevant jusqu'au rouge naissant, il est difficile de décomposer la combinaison platinique assez complètement pour que l'eau qui se sépare de la masse forme une dissolution entièrement incolore, mais on y réussit lorsqu'on emploie une petite quantité d'acide oxalique pur. Si la dissolution est jaunâtre, cela indique qu'elle contient encore un peu de chlorure de platine non décomposé : on doit alors l'évaporer de nouveau et chauffer jusqu'au rouge la masse évaporée. — Si l'on ajoute la quantité de chlorure de sodium ainsi obtenue à celle du chlorure de potassium déterminée au moyen du chlorure double de platine et de potassium, et si l'on compare le résultat avec le poids des chlorures que l'on a déterminé avant la séparation, on voit si l'analyse a été faite avec exactitude.

Dans la liqueur alcoolique filtrée et séparée ainsi du chlorure double de platine et de potassium, on ne peut pas réussir à séparer le platine, ni par le gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de platine, ni par aucune autre méthode que celle que l'on a indiquée.

Si les deux oxydes alcalins sont à l'état de sulfates, le mieux est de les transformer en chlorures, lorsqu'on veut les séparer l'un de l'autre au moyen du chlorure de platine. La transformation s'opère très bien en traitant les sulfates à l'état solide par le chlorure d'ammonium à une température élevée. Si, par suite, les sulfates alcalins se trouvent dans une dissolution, il faut d'abord évaporer jusqu'à siccité pour obtenir les sulfates à l'état solide. On mélange dans un petit creuset de porcelaine les sulfates alcalins avec un poids un peu plus fort de chlorure d'ammonium pur, et on chauffe au-dessus d'une lampe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de sel ammoniacal. On doit se garder d'employer une chaleur assez forte pour que les chlorures produits puissent fondre, non-seulement parce que, dans ce cas, une petite quantité de ces chlorures peut se volatiliser, mais aussi parce que le résidu ne peut pas bien se mélanger avec une nouvelle quantité de chlorure d'ammonium lorsqu'on l'agite avec une baguette. En effet, un seul traitement par le chlorure d'ammonium ne peut pas suffire pour transformer complètement les sulfates alcalins en chlorures. On doit les soumettre à plusieurs reprises à l'action du chlorure d'ammonium, et répéter l'opération jusqu'à ce que, après un nouveau traitement par le chlorure d'ammonium, il ne se produise plus de perte de poids et jusqu'à ce que le poids des chlorures obtenus dans deux

pesées consécutives, reste le même. Il est plus facile d'empêcher avec certitude la fusion des chlorures en opérant dans un creuset de porcelaine qu'en opérant dans un creuset de platine : c'est pour cela que l'on doit toujours employer un creuset de porcelaine pour ces opérations. Un mélange de sulfate de potasse avec le sulfate de soude est du reste amené à fusion par le chlorure d'ammonium, plus facilement que chacun des deux sulfates lorsqu'ils sont seuls ; en effet, le mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium est plus fusible que chacun des deux chlorures séparément. On doit par conséquent employer plus de précaution dans ce cas que lorsqu'on opère sur un mélange des deux sulfates alcalins dans lequel il n'entre qu'un seul des deux sulfates, mélangé avec une petite quantité de l'autre. Un mélange de sulfate alcalin et de chlorure alcalin fond aussi bien plus facilement que chacune des parties constituantes du mélange à l'état isolé. Si donc la masse contenue dans le creuset de porcelaine, s'est fondue dès le premier traitement par le chlorure d'ammonium, on doit, pour favoriser l'action du chlorure d'ammonium dans le second traitement, humecter la masse fondue avec quelques gouttes d'eau et mettre sur le mélange une couche de chlorure d'ammonium en poudre. On doit d'abord chauffer faiblement jusqu'à la volatilisation de l'eau. Par suite de la présence de l'eau que l'on a ajoutée pour humecter la masse, elle se soulève un peu par l'action de la chaleur, assez peu cependant pour que l'opération puisse être conduite avec exactitude et sans perte dans un petit creuset de porcelaine de dimension ordinaire. Après deux calcinations avec le chlorure d'ammonium, le résidu a perdu assez d'acide sulfurique pour qu'il ne puisse plus fondre facilement dans le creuset de porcelaine. A partir de ce moment, il n'est plus nécessaire d'humecter la masse avec de l'eau : en effet, elle se laisse très bien mélanger avec le chlorure d'ammonium.

Autrefois, on opérât la transformation des sulfates alcalins en chlorures en traitant leur dissolution par l'acétate de baryte, en transformant ensuite les acétates ainsi formés en carbonates par la calcination, et en transformant enfin ces carbonates eux-mêmes en chlorures par l'action de l'acide chlorhydrique ; mais cette méthode exige bien plus de temps que celle que nous avons indiquée, et elle présente en outre des inconvénients particuliers : ainsi, le sulfate de baryte produit est extraordinairement difficile à filtrer, et la liqueur qui provient de la filtration, passe à l'état laiteux au travers des pores du papier à filtre le plus fin.

Lorsque, dans une liqueur dans laquelle on doit déterminer les oxydes alcalins, tant à l'état de sulfates qu'à l'état de chlorures, il existe en même temps des sels ammoniacaux, il faut chasser ces derniers par la calcination en suivant la méthode qui a été indiquée pour la potasse, page 7. Il est nécessaire seulement d'observer ici que si, parmi les sels ammoniacaux que l'on sépare ainsi, il y a du chlorure d'ammonium, les sulfates alcalins peuvent être transformés partiellement ou entièrement en chlorures.

La séparation de la potasse et de la soude peut aussi être opérée au

moyen de l'acide perchlorique. Si l'on ajoute de l'acide perchlorique à la dissolution d'un mélange de sels de potasse et de sels de soude, on doit, pour opérer la séparation des deux oxydes alcalins, évaporer le tout avec précaution presque jusqu'à siccité, et traiter la masse par l'alcool qui laisse le perchlorate de potasse comme résidu insoluble, mais qui dissout au contraire le perchlorate de soude et l'acide qui était préalablement combiné avec les deux oxydes alcalins.

Si les deux oxydes alcalins existent dans une dissolution aqueuse à l'état de chlorures, on peut, pour leur séparation, se servir de perchlorate d'argent. On ajoute à la dissolution des chlorures un excès de dissolution aqueuse de perchlorate d'argent. On jette sur un filtre le chlorure d'argent ainsi obtenu, et on le lave complètement avec de l'eau chaude : de cette manière, tout le perchlorate de potasse reste dissous. On peut déterminer la quantité de chlorure d'argent obtenu, pour en déduire la quantité de chlore qui était combinée avec les métaux alcalins. La liqueur, séparée par filtration du chlorure d'argent, est évaporée jusqu'à siccité, et la masse desséchée est traitée par l'alcool concentré qui dissout le perchlorate de soude et l'excès de perchlorate d'argent que l'on avait ajouté ; le perchlorate de potasse au contraire reste insoluble et doit être lavé avec de l'alcool. On le calcine avec précaution : il perd ainsi son oxygène et se transforme en chlorure de potassium dont on détermine le poids ; de ce poids, on déduit celui de la potasse. — On évapore jusqu'à siccité la dissolution alcoolique qui contient le perchlorate de soude et le perchlorate d'argent, on calcine le résidu de la dessiccation et on le traite par l'eau : le chlorure de sodium qui a pris naissance, se dissout et se sépare ainsi du chlorure d'argent : on évapore avec précaution jusqu'à siccité la dissolution de chlorure de sodium et on détermine le poids de ce chlorure.

Si la potasse et la soude que l'on doit séparer l'une de l'autre, sont à l'état de sulfates, on se sert, pour opérer la séparation, de perchlorate de baryte dont on ajoute la dissolution à la dissolution du mélange des sulfates alcalins. Après avoir séparé le sulfate de baryte et après l'avoir lavé avec de l'eau chaude, on évapore à siccité la liqueur filtrée et on sépare le perchlorate de potasse au moyen de l'alcool. Dans la dissolution alcoolique qui contient le perchlorate de soude et l'excès de perchlorate de baryte que l'on a ajouté, l'alcool est chassé par évaporation ; on ajoute de l'eau et on précipite la baryte au moyen de l'acide sulfurique. La dissolution, filtrée et séparée ainsi du sulfate de baryte, est évaporée à siccité, et le sulfate de soude est traité par le carbonate d'ammoniaque avant que l'on en détermine la quantité (Sérullas).

En ce qui concerne la séparation des deux oxydes alcalins, lorsqu'ils sont combinés avec l'acide phosphorique, il ne peut en être question que plus tard, à l'article PHOSPHORE. Lorsque les deux oxydes alcalins se trouvent en combinaison avec d'autres acides, le mode de séparation ne peut également être indiqué que plus tard.

On n'obtient que des résultats inexacts lorsqu'on essaye d'opérer la

séparation de la potasse et de la soude en transformant la première de ces bases en bitartrate de potasse et en séparant ce sel au moyen de l'alcool. Le sel qui a été précipité d'une dissolution concentrée d'un sel de potasse par l'action d'une dissolution alcoolique d'acide tartrique, n'est pas du bitartrate de potasse.

La séparation de la potasse et de la soude peut encore s'opérer par une méthode que l'on appelle analyse indirecte et qui a déjà été employée il y a très longtemps pour la première fois par *Richter*. On prend le poids des deux bases, soit à l'état de chlorures, soit à l'état de sulfates, on les dissout et on détermine, dans la dissolution des chlorures, le chlore à l'état de chlorure d'argent et, dans la dissolution des sulfates, l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, d'après les méthodes qui seront décrites plus loin. On peut aussi déterminer le poids des deux oxydes alcalins à l'état de chlorures et les transformer en sulfates neutres par l'action de l'acide sulfurique (en ayant soin d'ajouter un peu de carbonate d'ammoniaque). Des résultats trouvés, on déduit la quantité du sel de potasse et la quantité du sel de soude par une méthode qui sera décrite plus loin dans l'appendice qui sera joint à cet ouvrage.

III. — LITHIUM.

DOSAGE DU LITHIUM ET DE LA LITHINE.

Lorsque la lithine ne doit être séparée d'aucune autre base, on opère sa détermination quantitative de la même manière que pour la potasse et la soude. — Si la lithine est combinée avec l'acide sulfurique, il n'est pas nécessaire, pendant la calcination du sulfate de lithine, d'y ajouter du carbonate d'ammoniaque ; en effet, l'excès d'acide sulfurique peut facilement être séparé par l'action de la chaleur. — Comme le chlorure de lithium tombe facilement en deliquium lorsqu'il est exposé au contact de l'air et ne peut pas par suite être pesé avec exactitude, il est bon de le transformer en sulfate de lithine. Si on veut le peser à l'état de chlorure de lithium, on ne doit pas le calciner trop fortement avant de le peser, parce qu'il pourrait s'en volatiliser une petite quantité par la calcination ; en effet, il est moins volatil que le chlorure de potassium, mais il est plus volatil que le chlorure de sodium. Par une calcination prolongée au contact de l'air, le chlorure de lithium peut éprouver de légères modifications dans sa composition. La composition du carbonate de lithine se modifie aussi d'une manière prononcée par l'action de la chaleur : en effet, par une calcination prolongée, ce sel perd de l'acide carbonique et peut subir une perte de poids de 3 à 4 pour 100 ; si on le calcine au contact de l'air, il reprend de l'acide carbonique, mais moins qu'il n'en a perdu. Dans cette opération, le platine est attaqué et se recouvre d'une couche brune dans

les parties où le sel fondu a été en contact avec le platine (ANALYSE QUALITATIVE, p. 14).

On séparait autrefois et on déterminait quantitativement la lithine dans les dissolutions, surtout lorsqu'elle n'y existait qu'en petite quantité, en traitant ces dissolutions par le phosphate de soude et par un peu de carbonate de soude et en évaporant le tout jusqu'à siccité. Lorsque, pendant l'évaporation, la liqueur, est arrivée à un certain degré de concentration, elle commence à se troubler, et lorsque, après la dessiccation complète du sel, on traite par l'eau froide le résidu de la dessiccation, il se précipite une poudre blanche qui est insoluble dans une eau mère riche en phosphate de soude et qui se rassemble lentement au fond de la liqueur. Cette poudre blanche est une combinaison double de phosphate de soude et de phosphate de lithine que l'on doit laver avec de l'eau froide. Mais, du poids de ce sel double, on ne peut pas déduire le poids de la lithine, d'une part, parce qu'il n'est pas complètement insoluble dans l'eau et, d'autre part, parce que les sels simples se combinent en toutes proportions pour former des sels doubles, en sorte que la proportion de lithine contenue dans le sel double peut, dans différentes analyses, donner des résultats très différents (Rammelsberg).

SÉPARATION DE LA LITHINE.

Séparation de la lithine et de la potasse.

La séparation quantitative de la lithine et de la potasse ne peut pas être opérée de la même manière que celle de la soude et de la potasse au moyen du chlorure de platine (page 14). Le chlorure double de platine et de lithine est peu soluble dans l'alcool contenant de l'éther et ne peut pas être complètement séparé ainsi du chlorure double de platine et de potassium. Des expériences ont indiqué que le nombre obtenu pour la quantité de chlorure de potassium est trop élevé de 3 pour 100 lorsqu'on détermine la quantité de chlorure de potassium au moyen du chlorure de platine dans une dissolution qui contient du chlorure de lithium par la méthode qui a été indiquée page 10. Le chlorure double de platine et de potassium précipité se distingue, dans ce cas, légèrement, mais non cependant d'une manière très prononcée, par sa couleur; en effet, il paraît d'un jaune moins clair et présente une teinte jaune plus foncée.

Pour séparer les deux oxydes alcalins l'un de l'autre tant à l'état de chlorures qu'à l'état de nitrates, on opère de la manière suivante : On détermine d'abord le poids du mélange des combinaisons salines des deux oxydes alcalins; on dessèche les nitrates à 100 degrés avant d'en déterminer le poids; les chlorures doivent, avant d'être pesés, être calcinés jusqu'au rouge sombre naissant. On les traite alors par un mélange de parties égales d'alcool et d'éther dans un flacon qui peut être fermé et on laisse le tout en contact, pendant quelque temps, en ayant soin d'agiter fréquemment. Le chlorure de lithium, aussi bien que le nitrate de lithine, se dissolvent complètement,

tandis que les sels de potasse restent à l'état insoluble (le nitrate de potasse plus complètement que le chlorure de potassium). On lave le sel de potasse avec de l'alcool contenant de l'éther et on détermine son poids. On trouve la quantité de sel de lithine, ou bien par la perte, ou mieux en évaporant avec précaution la dissolution.

Au lieu d'alcool contenant de l'éther, on ne doit pas employer de l'alcool anhydre pur. Le nitrate de potasse même n'y est pas complètement insoluble et le chlorure de potassium encore bien moins.

Si, au contraire, les deux oxydes alcalins sont à l'état de sulfates, leur séparation ne peut pas être opérée par la méthode indiquée. Dans ce cas, la transformation des sulfates alcalins en chlorures ou en nitrates n'est pas facile à opérer; en effet, le sulfate de lithine résiste à la décomposition par le chlorure d'ammonium plus énergiquement que le sulfate de potasse et le sulfate de soude; et, en soumettant le sulfate de lithine à des traitements réitérés par le chlorure d'ammonium, on n'en transforme qu'une très petite partie en chlorure de lithium.

On opère la transformation des sulfates alcalins en chlorures en ajoutant du chlorure de baryum (il faut avoir soin d'en mettre un petit excès) à la dissolution et en filtrant ensuite pour séparer le sulfate de baryte précipité. Après avoir séparé le sulfate de baryte, on traite la dissolution par une dissolution de carbonate d'ammoniaque que l'on a additionnée d'un peu d'ammoniaque et on chauffe le tout; le carbonate de baryte ainsi précipité est séparé par filtration et lavé avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque; la liqueur filtrée est évaporée à siccité, et le résidu de la dessiccation est calciné avec précaution afin d'opérer la séparation des sels ammoniacaux. Les oxydes alcalins restent alors comme résidu à l'état de chlorures. — On ne doit pas, immédiatement après la précipitation du sulfate de baryte et sans le séparer par filtration, précipiter l'excès de chlorure de baryum par le carbonate d'ammoniaque et séparer simultanément par filtration le sulfate et le carbonate de baryte.

On transforme fréquemment les sulfates alcalins en chlorures d'une autre manière; on les dissout dans l'eau et on ajoute à la dissolution ainsi obtenue une dissolution d'acétate de baryte (qui doit être entièrement exempt de chlorure de baryum). On chauffe et on filtre pour séparer le sulfate de baryte précipité, ce qui présente quelque difficulté; en effet, précisément dans ce cas, la liqueur a plus de tendance à passer laiteuse que dans d'autres. La dissolution filtrée est évaporée jusqu'à siccité, de préférence dans une capsule de platine qui ne soit pas trop grande; elle est ensuite exposée dans cette même capsule à une température rouge naissant faible, afin d'opérer la décomposition des acétates. On épuise avec de l'eau chaude le résidu de couleur noire et on filtre; la dissolution filtrée contient les oxydes alcalins à l'état de carbonates. On traite par l'acide nitrique et on transforme ainsi les carbonates en nitrates; on évapore la dissolution au bain-marie jusqu'à siccité et on sépare la

potasse de la lithine au moyen de l'alcool contenant de l'éther d'après la méthode qui a été indiquée précédemment. — Cela vaut mieux que de transformer les carbonates en chlorures, ou bien en les traitant par l'acide chlorhydrique, ou bien en les calcinant avec du chlorure d'ammonium, parce que, lorsqu'ils sont à l'état de chlorures, les deux oxydes alcalins peuvent être séparés l'un de l'autre au moyen de l'alcool contenant de l'éther avec moins d'exactitude que lorsqu'ils sont à l'état de nitrates.

La transformation des sulfates alcalins, au moyen de l'acétate de baryte, présente de l'inconvénient, non-seulement parce que le sulfate de baryte précipité ne donne qu'avec difficulté une liqueur claire lorsqu'on le filtre, mais aussi parce que, dans la suite de l'opération, le peu de solubilité du carbonate de lithine ne permet de le séparer que difficilement du carbonate de baryte par des lavages. L'autre méthode de transformation, au moyen du chlorure de baryum, présente, d'autre part, l'inconvénient qu'il se dissout quelquefois de petites quantités de carbonate de baryte. Dans l'évaporation, le carbonate de baryte dissous est transformé, par le chlorure d'ammonium qui se trouve dans la dissolution, en chlorure de baryum qui rend les chlorures alcalins impurs. Pour éviter, autant que possible, la dissolution du carbonate de baryte, il est nécessaire d'ajouter au carbonate d'ammoniaque un peu d'ammoniaque libre.

On peut aussi séparer la lithine de la potasse au moyen de l'acide perchlorique, d'après la méthode qui a été indiquée page 17, pour séparer la potasse de la soude. En effet, le perchlorate de lithine est, comme le perchlorate de soude, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Séparation de la lithine et de la soude.

On opérerait souvent, autrefois, la détermination des deux oxydes alcalins au moyen du phosphate de soude; mais on ne doit pas employer cette méthode par les raisons qui viennent d'être indiquées.

On opère généralement la détermination de ces deux bases par l'analyse indirecte : on peut cependant en effectuer la détermination directement, en les séparant au moyen de l'alcool contenant de l'éther, de la même manière que l'on sépare la potasse de la lithine (Rammelsberg). Ces oxydes alcalins doivent également être à l'état de nitrates ou de chlorures. On doit observer ici que, dans tous les cas, la séparation de la potasse et de la lithine s'opère au moyen de l'alcool contenant de l'éther plus exactement que celle de la soude et de la lithine. En effet, les sels de soude, bien que solubles, en très petite quantité seulement, dans l'alcool contenant de l'éther, y sont cependant plus solubles que les sels de potasse. Ce caractère s'applique spécialement aux nitrates. On commettrait une faute bien plus grande si, au lieu d'alcool contenant de l'éther, on se servait seulement d'alcool anhydre. Le nitrate de soude notamment est soluble dans l'alcool, en quantité assez considérable.

Séparation de la lithine, de la potasse et de la soude.

Si les trois oxydes alcalins, potasse, soude et lithine, existent ensemble dans une dissolution et s'y trouvent à l'état de chlorures, on détermine d'abord le poids du mélange salin; on sépare en même temps au moyen de l'alcool contenant de l'éther le chlorure de potassium et le chlorure de sodium du chlorure de lithium; la dissolution alcoolique donne le chlorure de lithium; on sépare enfin le chlorure de potassium du chlorure de sodium au moyen du chlorure de platine. — Si les trois oxydes alcalins sont à l'état de nitrates, on les sépare l'un de l'autre par une méthode analogue. — S'ils sont à l'état de sulfates, on doit d'abord les transformer en chlorures, ce que l'on exécute par la méthode qui a été indiquée page 21, lorsqu'on s'est occupé de la séparation de la lithine et de la potasse.

Lorsqu'on doit séparer les uns des autres les trois oxydes alcalins, on peut également séparer la potasse des deux autres oxydes alcalins au moyen de l'acide perchlorique.

Si les trois oxydes alcalins sont combinés avec l'acide phosphorique, on les sépare à l'aide d'une méthode qui sera indiquée plus loin (voy. l'article PHOSPHORE).

IV. — BARYUM.

DOSAGE DU BARYUM ET DE LA BARYTE.

Il existe peu de substances que l'on puisse doser et séparer d'un grand nombre d'autres substances avec autant d'exactitude que la baryte. — Pour doser la baryte, on ajoute, à la dissolution qui en contient, de l'acide sulfurique étendu, tant qu'il se forme un précipité. Le précipité est du sulfate de baryte qui est complètement insoluble dans l'eau et dans presque tous les acides étendus, du moins à la température ordinaire. C'est seulement dans une dissolution qui contient une quantité considérable d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'eau régale, et aussi dans une dissolution qui contient des sels ammoniacaux, qu'il peut rester en dissolution de très petites quantités de sulfate de baryte. La tendance du sulfate de baryte à se combiner avec de très petites quantités de certains sels de baryte solubles, si intimement qu'on ne peut qu'avec difficulté les séparer complètement du sulfate de baryte par l'action prolongée de l'eau chaude, a moins d'influence sur la détermination de la baryte au moyen de l'acide sulfurique que sur la détermination de l'acide sulfurique au moyen d'un sel de baryte; la détermination de la baryte au moyen de l'acide sulfurique peut, par suite, être opérée avec une plus grande exactitude.

titude que la détermination de l'acide sulfurique au moyen de la baryte. — On lave le précipité de préférence avec de l'eau chaude, on le calcine légèrement, on le pèse et on déduit du poids de ce précipité la quantité de baryte. On peut, dans ce cas, incinérer le filtre, sans craindre que le charbon réduise une petite quantité de sulfate de baryte ; mais on doit observer qu'il est nécessaire de chauffer la liqueur dans laquelle on doit précipiter la baryte, soit avant, soit après que l'on a ajouté l'acide sulfurique, et que l'on ne doit pas filtrer avant que le précipité se soit complètement séparé et que la liqueur qui surnage le précipité soit devenue complètement claire. On verse d'abord la liqueur claire sur le filtre et, lorsque le sulfate de baryte qui reste comme résidu est encore recouvert d'une couche de liqueur d'une hauteur de 4 à 6 millimètres, on verse dessus de l'eau chaude, on agite bien le tout, on laisse le sulfate de baryte se déposer de nouveau, et on réitère ce traitement encore deux ou trois fois. Lorsqu'on n'a pas observé cette précaution, la liqueur a souvent de la tendance à passer laiteuse au travers du filtre.

Si l'on veut déterminer dans le sulfate de baryte la quantité de baryte, ainsi qu'on doit souvent le faire lorsqu'on n'est pas sûr de la pureté complète d'un sulfate de baryte, le mieux est d'opérer la décomposition complète de ce sulfate de baryte en le faisant bouillir, à l'état de poudre fine, avec une dissolution de carbonate de potasse. Après que l'on a maintenu le tout en ébullition pendant environ un quart d'heure, en ayant soin d'agiter fréquemment et de renouveler l'eau évaporée, on laisse reposer le tout, on décante la liqueur aussi pure que possible et on fait bouillir le résidu insoluble avec une nouvelle dissolution de carbonate de potasse. On peut, pour plus de certitude, réitérer ce traitement avec une nouvelle quantité de dissolution de carbonate de potasse. Le sulfate de baryte est ainsi complètement transformé en carbonate que l'on doit laver, d'abord avec de l'eau chaude et ensuite avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque libre. On lave jusqu'à ce que l'eau de lavage, acidulée avec de l'acide chlorhydrique, ne donne plus, par l'action du chlorure de baryum, aucune indication de la présence de traces d'acide sulfurique. On doit souvent conseiller comme contrôle de déterminer la quantité d'acide sulfurique. Il faut, pour cela, sursaturer avec précaution les liqueurs filtrées et l'eau de lavage par l'acide chlorhydrique, et précipiter au moyen d'un sel de baryte l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. — Le carbonate de baryte peut être dissous dans un acide et on peut, dans la dissolution ainsi obtenue, s'assurer si, outre la baryte, il existe encore de petites quantités d'autres bases qui étaient mélangées avec le sulfate de baryte analysé et le rendaient impur.

On peut également doser la baryte à l'état de carbonate de baryte, mais cette méthode n'est pas aussi exacte que la détermination de la baryte à l'état de sulfate de baryte, parce que le carbonate de baryte n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau. Dans les dissolutions des sels ammoniacaux, il peut

se dissoudré peu à peu à la température ordinaire une petite quantité de carbonate de baryte ; mais, lorsque les dissolutions contiennent du carbonate d'ammoniaque (mais non du bicarbonate d'ammoniaque), le carbonate de baryte y est insoluble. Cette méthode vient bien après celle dans laquelle on emploie l'acide sulfurique et que nous avons décrite plus haut. Si, cependant, on est forcé de déterminer la proportion de baryte à l'état de carbonate, on opère la précipitation en traitant la liqueur par une dissolution de carbonate d'ammoniaque. Mais comme le carbonate d'ammoniaque ordinaire contient toujours du bicarbonate d'ammoniaque, et comme ce dernier pourrait rendre le carbonate de baryte encore plus soluble dans l'eau, on ajoute préalablement à la dissolution de carbonate d'ammoniaque une petite quantité d'ammoniaque pure, et on laisse reposer le tout. Le carbonate de baryte ainsi obtenu doit être lavé de préférence avec une dissolution étendue de carbonate d'ammoniaque qui contient un peu d'ammoniaque. On le dessèche, on le calcine et on le pèse ; si, pour opérer la calcination du carbonate de baryte, on le chauffe au moyen de la flamme d'une lampe, il ne perd pas d'acide carbonique. — Lorsque la baryte est combinée avec des acides organiques, on transforme, par la calcination au contact de l'air, ces combinaisons en carbonate de baryte et on y détermine la baryte sous cette forme. La combustion complète du charbon réussit mieux que pour les combinaisons correspondantes de la potasse et de la soude, en sorte que l'emploi du nitrate d'ammoniaque n'est pas nécessaire (page 6). Par une calcination prolongée avec le charbon, une portion du carbonate de baryte perd cependant son acide carbonique. Après que, par suite, la masse calcinée a perdu entièrement sa couleur noire par la calcination et est devenue blanche, on la laisse refroidir et on l'humecte avec une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque, ou bien on y ajoute un petit morceau de carbonate d'ammoniaque ; on chauffe le tout, en ayant soin d'élever peu à peu la température jusqu'au rouge : de cette manière, l'acide carbonique qui avait été chassé est remplacé. Si, après avoir calciné et pesé le carbonate de baryte ainsi obtenu, on le traite par l'eau, cette eau ne doit pas dissoudre de baryte.

SÉPARATION DE LA BARYTE ET DES OXYDES ALCALINS.

Si, dans une combinaison, on doit séparer la baryte des oxydes alcalins, on dissout le tout dans l'eau ; lorsque la combinaison n'est pas soluble dans l'eau, on dissout le tout dans un acide étendu, de préférence dans l'acide chlorhydrique, et on précipite de cette dissolution la baryte en y ajoutant un excès d'acide sulfurique ; on filtre la liqueur, on l'évapore jusqu'à siccité au bain-marie, et on détermine les sulfates alcalins de la manière qui a été indiquée page 2. Lorsque, après l'évaporation de la liqueur dont on a séparé le sulfate de baryte par filtration, on veut séparer des sulfates alcalins l'acide sulfurique libre, on doit opérer avec

précaution, pour ne pas perdre de sulfate alcalin, ainsi que cela a été observé déjà page 3. Il est bon, par suite, de ne pas ajouter trop d'acide sulfurique pour opérer la précipitation de la baryte.

V. — STRONTIUM.

DOSAGE DU STRONTIUM ET DE LA STRONTIANE.

La strontiane ne peut pas être précipitée complètement, comme la baryte, au moyen de l'acide sulfurique; en effet, le sulfate de strontiane n'est pas insoluble dans l'eau. Lorsque la strontiane existe dans une dissolution à l'état de combinaison avec des acides volatils comme l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou autres, on doit ajouter de l'acide sulfurique, évaporer le tout, chasser de la masse desséchée l'excès d'acide sulfurique que l'on a ajouté, et calciner faiblement le sulfate de strontiane, lorsqu'on doit déterminer la strontiane à l'état de sulfate. Lorsque, cependant, on additionne d'acide sulfurique la dissolution de la combinaison de la strontiane avec un acide qui est soluble dans l'alcool hydraté, lorsqu'on ajoute ensuite de l'alcool et lorsqu'on lave avec de l'alcool étendu le sulfate de strontiane obtenu, on peut également déterminer très exactement, de cette manière, le sulfate de strontiane; en effet, le sulfate de strontiane est insoluble dans l'alcool. Il est nécessaire d'ajouter à la dissolution aqueuse un volume égal d'alcool concentré (mais non anhydre). On ne peut naturellement pas employer cette méthode, lorsque la dissolution aqueuse contient des combinaisons salines qui ne sont pas solubles dans l'alcool.

Si l'on est forcé de précipiter dans une dissolution aqueuse la strontiane au moyen de l'acide sulfurique, on ne doit pas, dans la plupart des cas, filtrer immédiatement après que la précipitation a eu lieu, mais on doit laisser reposer le tout pendant plus de vingt-quatre heures, parce que le sulfate de strontiane se dépose assez lentement. Toutefois, la précipitation du sulfate de strontiane dans une dissolution aqueuse sans addition d'alcool, donne un résultat qui s'éloigne d'une manière assez importante de la vérité.

Le meilleur moyen d'arriver à un bon résultat est de précipiter la strontiane à l'état de carbonate de strontiane. On se sert pour cela d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque libre. On laisse reposer le tout pendant quelque temps et on chauffe légèrement. On lave le précipité avec une dissolution étendue de carbonate d'ammoniaque à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque libre et on calcine ce précipité. Si, pour opérer la calcination du carbonate de strontiane, on chauffe au moyen d'une lampe, ce carbonate ne perd pas son acide carbonique.

On peut aussi précipiter au moyen d'un oxalate la strontiane à l'état d'oxalate de strontiane, en suivant une méthode analogue à celle qui sera indiquée plus loin pour la chaux. On doit alors observer les mêmes précautions que pour le dosage de la chaux à l'état d'oxalate de chaux, précautions qui seront indiquées page 32. Il faut cependant observer que l'oxalate de strontiane n'est pas aussi complètement insoluble que l'oxalate de chaux : cette méthode de précipitation ne doit, par suite, être employée que dans des cas particuliers.

Les combinaisons de la strontiane avec les acides organiques doivent être transformées en carbonate de strontiane par la calcination au contact de l'air. On opère du reste de la même manière que pour la calcination des combinaisons de la baryte avec les acides organiques (page 25).

Si la strontiane dont on veut déterminer la quantité, est en dissolution dans une liqueur dans laquelle il ne se trouve aucune autre base fixe, on doit, dans ce cas particulier, opérer de préférence comme pour les oxydes alcalins : on évapore la liqueur jusqu'à siccité et on chauffe jusqu'au rouge la masse desséchée. Si la liqueur contient des sels ammoniacaux, ils sont chassés par la calcination. On ne peut cependant déterminer la strontiane par cette méthode que presque seulement dans le cas où elle existe dans la dissolution à l'état de chlorure de strontium. En effet, les autres acides avec lesquels la strontiane pourrait former des sels solubles, sont décomposés au rouge naissant.

SÉPARATION DE LA STRONTIANE.

Séparation de la strontiane et de la baryte.

On sépare souvent la strontiane de la baryte, en transformant ces deux bases en chlorures, en calcinant le mélange des deux chlorures ainsi obtenu, en déterminant le poids du mélange ainsi calciné et en traitant ce mélange par l'alcool anhydre dans lequel le chlorure de strontium est soluble. Cependant, comme le chlorure de strontium n'est pas très soluble dans l'alcool anhydre, et comme du reste le chlorure de baryum anhydre n'est pas complètement insoluble dans le même dissolvant, l'usage de cette méthode ne doit pas être préconisé.

On a proposé plusieurs autres méthodes de séparation qui, toutes, consistent en ce que l'on ajoute à la dissolution un réactif à l'aide duquel la baryte est séparée à l'état de combinaison insoluble, tandis que la strontiane reste dissoute; mais la plupart de ces méthodes ne remplissent qu'incomplètement le but que l'on se propose d'atteindre.

La meilleure de toutes ces méthodes est de dissoudre les deux oxydes terreux dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide acétique et d'ajouter de l'acide hydrofluosilicique qui précipite la baryte; en présence de l'acide libre, la strontiane reste complètement dissoute à l'état d'hydrofluosilicate de strontiane. Le précipité d'hydrofluosilicate de baryte ne se dépose pas immédiatement, mais il se précipite seulement au bout de quelque temps,

sous forme de petits cristaux microscopiques (Berzelius). Comme cependant l'hydrofluosilicate de baryte n'est pas complètement insoluble dans l'eau, il se produit, lorsqu'on emploie cette méthode, une perte qui est loin d'être insignifiante. Si on opère la précipitation dans une dissolution alcoolique, le résultat est très exact. On doit par suite ajouter de l'alcool à la dissolution, mais la quantité d'alcool qu'il faut ajouter est plus faible que celle qui est nécessaire pour la précipitation de l'hydrofluosilicate de potasse et de l'hydrofluosilicate de soude (page 12 et page 14). Le précipité est jeté sur un filtre pesé d'avance, et il est lavé avec de l'alcool suffisamment étendu; enfin, on dessèche ce précipité à 100 degrés. Du poids de l'hydrofluosilicate de baryte, on déduit la proportion de baryte. — La liqueur que l'on a filtrée pour la séparer de l'hydrofluosilicate de baryte, est additionnée d'acide sulfurique et évaporée à siccité; la masse desséchée qui est formée de sulfate de strontiane, est ensuite calcinée et pesée. Du poids du sulfate de strontiane ainsi obtenu, on déduit la quantité de strontiane.

Si la dissolution dans laquelle existent les deux oxydes terreux, est très étendue, on doit conseiller de chauffer le tout après l'addition de l'acide hydrofluosilicique, ce qui accélère beaucoup la séparation de l'hydrofluosilicate de baryte. Après avoir ainsi chauffé, on ajoute la quantité convenable d'alcool; mais lorsqu'on emploie l'acide hydrofluosilicique, on doit observer qu'il doit avoir été récemment préparé.

Une autre méthode, qui donne un résultat approximativement exact, est la suivante, qui ne peut cependant être employée que lorsque les deux oxydes terreux existent dans la dissolution à l'état de sel neutre. On étend la liqueur d'une grande quantité d'eau, et on y ajoute une dissolution très étendue de chromate neutre de potasse qui doit être exempt de sulfate de potasse; la baryte est ainsi précipitée à l'état de chromate de baryte; après avoir desséché et calciné ce précipité, on détermine son poids: on obtient ordinairement ainsi un peu plus de chromate de baryte qu'on ne devrait en obtenir. Dans la dissolution filtrée, on peut précipiter la strontiane par le carbonate ou par l'oxalate d'ammoniaque (Smith).

La séparation de la strontiane et de la baryte ne présente aucune difficulté lorsque ces bases sont à l'état de sulfates. Il est par suite très convenable, dans la plupart des cas, de combiner ces deux oxydes avec l'acide sulfurique pour pouvoir les séparer l'un de l'autre avec facilité et avec certitude. La séparation s'appuie sur le mode différent dont les sulfates de ces deux bases se comportent à l'égard des dissolutions des carbonates alcalins.

Si l'on a ces deux bases à séparer, et si elles se trouvent à l'état de sulfates, on peut les traiter d'une manière différente par les dissolutions des carbonates alcalins. La différence dans les méthodes vient surtout de ce que, d'un côté, on a en vue de terminer l'analyse rapidement, tandis que de l'autre, un temps plus long est nécessaire.

On traite, à la température ordinaire, les deux sulfates par une dissolu-

tion de carbonate de potasse, et on laisse le tout en contact pendant quelque temps, en ayant soin d'agiter fréquemment. Dans les journées chaudes de l'été, lorsque la température est entre 20 et 30 degrés, il est bon de placer dans l'eau froide le verre dans lequel se fait l'expérience, et de changer cette eau de temps en temps afin que la température du mélange dont la décomposition doit s'opérer soit toujours au-dessous de 20 degrés. On peut employer une dissolution de carbonate neutre ou de bicarbonate de potasse. L'emploi du bicarbonate de potasse est cependant préférable. En opérant ainsi, le sulfate de baryte n'est pas modifié, tandis que le sulfate de strontiane est transformé en carbonate de strontiane. Au bout de douze heures, la transformation est complètement opérée, lorsque l'on a eu soin d'agiter fréquemment. Pour plus de certitude, on peut laisser reposer le tout pendant vingt-quatre heures. On jette sur un filtre la portion insoluble, et on la lave d'abord avec une dissolution très étendue de carbonate de potasse, et ensuite avec de l'eau pure, à la température ordinaire, jusqu'à ce que, dans l'eau de lavage, après qu'elle a été légèrement acidulée, on ne puisse plus reconnaître de trace d'acide sulfurique au moyen d'un sel de baryte. On doit éviter toute élévation de température. Il peut quelquefois être intéressant de déterminer la quantité d'acide sulfurique qui était combinée avec la strontiane. Pour y arriver, on doit sursaturer par l'acide chlorhydrique la dissolution filtrée que l'on a préalablement réunie à l'eau de lavage, et y ajouter une dissolution de chlorure de baryum pour déterminer l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

Après avoir été lavé, le résidu insoluble est traité par l'acide chlorhydrique étendu : le procédé le plus convenable est de le traiter par l'acide pendant qu'il est encore humide, conjointement avec le filtre. On ne doit pas favoriser la dissolution du carbonate de strontiane en élevant la température, parce qu'il pourrait se dissoudre une trace de sulfate de baryte. On lave le sulfate de baryte qui est resté insoluble, et on en détermine le poids : dans la dissolution filtrée, on précipite au moyen du carbonate d'ammoniaque la strontiane qui s'y trouve dissoute.

Au lieu de carbonate de potasse, on peut, avec le même succès, se servir d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque. La décomposition s'opère, à la température ordinaire, avec ce dernier aussi bien qu'avec le carbonate de potasse. L'emploi du carbonate d'ammoniaque doit même être préféré dans la plupart des cas ; en effet, les sels de potasse exigent un lavage plus prolongé que les sels ammoniacaux.

On ne doit, au contraire, pas employer une dissolution de carbonate de soude ; en effet, le sulfate de baryte ne peut alors être séparé du sulfate de soude que difficilement par des lavages.

Si l'analyse doit être terminée en peu de temps, on emploie la méthode suivante : On traite les sulfates par une dissolution de carbonate de potasse à laquelle on a ajouté environ un tiers ou un peu plus de sulfate de potasse. On fait bouillir le tout pendant quelque temps, on laisse la partie

insoluble se déposer et on décante la liqueur. On fait bouillir encore une fois la partie insoluble avec une dissolution de carbonate et de sulfate de potasse, ce qui cependant est à peine nécessaire. On filtre et on lave la partie insoluble jusqu'à ce qu'on ne puisse plus reconnaître d'acide sulfurique dans l'eau de lavage. Dans cette méthode, le sulfate de strontiane est également transformé seul en carbonate, tandis que le sulfate de baryte reste indécomposé. Après avoir lavé le résidu, on opère sur ce résidu de la manière qui a été indiquée précédemment. Cette méthode a seulement l'inconvénient qu'on ne peut pas déterminer l'acide sulfurique du sulfate de strontiane décomposé.

On ne doit pas non plus, dans ce cas, employer une dissolution de carbonate et de sulfate de soude. On doit encore moins opérer la décomposition au moyen d'une dissolution de carbonate et de sulfate d'ammoniaque en faisant bouillir pour favoriser la réaction, parce que, alors, le carbonate de strontiane, à mesure qu'il se forme, est immédiatement transformé de nouveau en sulfate de strontiane.

Si les deux bases, la baryte et la strontiane, existent en même temps dans une dissolution, le mieux est d'y ajouter une dissolution de carbonate et de sulfate de potasse et de faire bouillir. Il se forme ainsi un précipité de sulfate de baryte et de carbonate de strontiane; on lave ce précipité et on sépare le carbonate de strontiane du sulfate de baryte au moyen de l'acide chlorhydrique étendu d'après la méthode qui a été indiquée.

Par les méthodes précédentes, on peut analyser la baryte sulfatée (Schwerspath) que l'on rencontre dans la nature, et on y détermine la proportion de sulfate de strontiane qui s'y trouve, lorsqu'il y en a.

Dans quelques cas, on peut, pour déterminer dans un mélange de ces deux bases la quantité de chacune d'elles, se servir de la méthode indirecte. On détermine leur poids à l'état de chlorures ou à l'état de carbonates, et on les transforme en sulfates dont on déduit la quantité des deux bases. On peut aussi, dans une quantité de chlorure pesée d'avance, déterminer, au moyen d'une dissolution d'argent, le chlore qui est combiné avec les deux bases (voy. le dosage du chlore à l'article CHLORE).

Séparation de la strontiane et des oxydes alcalins.

On peut séparer la strontiane des oxydes alcalins en la précipitant au moyen du carbonate (ou de l'oxalate) d'ammoniaque à l'état de carbonate (ou d'oxalate) de strontiane (la séparation de la strontiane et des oxydes alcalins au moyen de l'oxalate d'ammoniaque ne doit cependant être conseillée que dans des cas rares). On lave (dans les deux cas) le précipité, on le dessèche, on le calcine légèrement, on le pèse et on dose la strontiane à l'état de carbonate. La liqueur, filtrée et séparée ainsi du précipité, contient toute la quantité des oxydes alcalins qui existaient dans le mélange. On évapore cette liqueur jusqu'à siccité, et on

calcine le résidu de la dessiccation ; de cette manière, les sels ammoniacaux se volatilisent et les oxydes alcalins restent comme résidu à l'état de combinaisons avec l'acide avec lequel ils étaient combinés avant la séparation de la strontiane, lorsque cet acide, dans ses combinaisons avec les bases, n'est pas décomposé par l'action de la chaleur. Si la dissolution dont on a précipité la strontiane, était une dissolution chlorhydrique, les oxydes alcalins restent, après la calcination, comme résidu à l'état de chlorures (les oxydes alcalins peuvent cependant avoir été transformés partiellement en carbonates alcalins, dans le cas où la strontiane a été précipitée à l'état d'oxalate de strontiane, parce qu'alors la masse évaporée à siccité contenait de l'oxalate d'ammoniaque (page 8). Dans ce cas, on doit, par la calcination avec le chlorure d'ammonium, transformer en chlorure le carbonate alcalin qui s'est produit). Si la strontiane a été précipitée par l'acide sulfurique et l'alcool, la liqueur que l'on a séparée du sulfate de strontiane doit être chauffée d'abord à une température peu élevée pour chasser l'alcool et évaporée ensuite jusqu'à siccité au bain-marie. Lorsqu'il n'y a pas de sels ammoniacaux, les oxydes alcalins restent comme résidu à l'état de sulfates acides qui doivent être transformés en sels neutres au moyen du carbonate d'ammoniaque (page 2).

Si la strontiane et les oxydes alcalins sont combinés avec des acides qui, à l'état de combinaisons avec les bases, sont décomposés à une température élevée, on doit, après la précipitation de la strontiane, lorsque cette précipitation a été opérée par le carbonate d'ammoniaque et non par l'acide sulfurique et l'alcool, évaporer jusqu'à siccité la liqueur filtrée et, lorsqu'on a chassé les sels ammoniacaux, ajouter au résidu un peu d'acide sulfurique pour transformer les oxydes alcalins en sulfates.

VI. — CALCIUM.

DOSAGE DU CALCIUM ET DE LA CHAUX.

La chaux peut, comme la strontiane, être dosée à l'état de sulfate, lorsqu'elle est en combinaison avec un acide qui est soluble dans l'alcool. On ajoute alors de l'acide sulfurique et de l'alcool à la dissolution de la combinaison, et on lave le sulfate de chaux ainsi obtenu avec de l'alcool étendu dans lequel il est insoluble. On calcine, et, du poids du sulfate de chaux calciné, on déduit la proportion de chaux. La calcination du sulfate de chaux ne doit pas être faite à une température trop élevée; en effet, lorsque le sulfate de chaux a été exposé, pendant quelque temps, même seulement à l'action de la flamme d'une lampe à alcool à double courant, il peut perdre de l'acide sulfurique.

Mais si la liqueur dans laquelle on doit déterminer la chaux, contient

encore d'autres substances, et principalement des substances insolubles ou peu solubles dans l'alcool, la chaux, lorsqu'elle n'est pas combinée avec un acide avec lequel elle forme une combinaison insoluble dans l'eau, doit être précipitée de la manière suivante : Lorsque la liqueur n'est pas neutre, mais acide, on doit d'abord la sursaturer légèrement par l'ammoniaque; s'il se forme un précipité, cela indique que la chaux existait dans la dissolution acide à l'état de combinaison avec un acide avec lequel elle forme un sel neutre insoluble dans l'eau. On ajoute à la dissolution ammoniacale claire de l'oxalate d'ammoniaque ou une dissolution d'acide oxalique libre, jusqu'à ce que, dans la liqueur ammoniacale un peu éclaircie, il ne se produise plus de précipité par l'action du réactif. Si l'on s'est servi d'acide oxalique libre comme agent de précipitation, il faut avoir soin qu'il y ait assez d'ammoniaque pour que l'acide ajouté ne rende plus la liqueur acide. Si la dissolution est neutre, on n'a besoin que d'employer l'oxalate neutre d'ammoniaque. Si, dans la liqueur dont on a séparé la chaux, on ne veut pas rechercher et déterminer les oxydes alcalins, on peut, pour opérer la précipitation de la chaux, se servir d'une dissolution d'oxalate neutre de potasse, ou même d'une dissolution de sel d'oseille, lorsqu'il y a dans la dissolution assez d'ammoniaque pour qu'elle ait ensuite une réaction alcaline. Le précipité qui est formé d'oxalate de chaux ne se dépose complètement qu'avec lenteur, et la liqueur passe souvent trouble au travers du filtre lorsque, avant de filtrer, on n'a pas eu soin de chauffer le tout, de laisser déposer complètement le précipité, et d'observer les précautions qui ont été indiquées pour la filtration du sulfate de baryte (page 23). Généralement, on ne doit pas se presser de filtrer; en effet, la chaux n'est complètement précipitée qu'au bout de quelque temps. Il est convenable de laisser reposer la liqueur pendant environ douze heures dans un endroit chaud avant de filtrer. L'oxalate de chaux est complètement insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans les acides forts: il n'est même pas insoluble dans l'acide oxalique libre. Par suite, on doit avoir soin que, après la précipitation de l'oxalate de chaux, la liqueur soit un peu ammoniacale ou au moins neutre.

Après la filtration, on lave bien l'oxalate de chaux (pour opérer ce lavage, on peut employer de l'eau chaude): on dessèche l'oxalate de chaux ainsi lavé et on le calcine dans un creuset de platine. Il se produit, dans cette calcination, une flamme bleue qui provient de la présence du gaz oxyde de carbone qui prend naissance. La masse possède, après la calcination, une couleur légèrement grisâtre; mais si on la calcine fortement au contact de l'air, elle redevient presque entièrement blanche. Si l'on chauffe l'oxalate de chaux, d'abord très lentement et à une température peu élevée, et seulement plus tard à une température plus élevée, on peut facilement arriver à le transformer en carbonate de chaux complètement blanc. L'oxalate de chaux dont on ne peut pas faire sous cette forme une pesée qui présente quelque certitude, parce qu'il ne perd l'eau qu'il con-

tient qu'avec une excessive difficulté et par l'action d'une chaleur prolongée, est maintenant transformé en carbonate de chaux, qui ne perd pas d'acide carbonique par la calcination au rouge sombre.

Mais comme, dans la plupart des cas, la chaleur a pu être assez forte pour que la chaux ait perdu une petite quantité de son acide carbonique, ce qui provient surtout de l'action du charbon du filtre sur le carbonate de chaux à une température rouge, on doit peser le carbonate de chaux après la calcination, l'humecter dans le creuset de platine avec quelques gouttes d'une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque, dessécher la masse de préférence au bain-marie, et peser de nouveau, après avoir chauffé légèrement. Si, après que l'on a humecté la masse, on chauffe trop fortement, il peut se produire des soubresauts qui détermineraient de la perte. Si deux pesées consécutives donnent des résultats concordants, cela indique que, dans la première calcination, il ne s'était pas dégagé d'acide carbonique; si, dans la seconde pesée, on trouve une augmentation de poids, il est très probable qu'elle provient d'acide carbonique qui est entré en combinaison : cependant, l'augmentation de poids que l'on trouve dans la seconde pesée, peut aussi provenir de ce que, dans la seconde calcination, on a opéré trop rapidement, et de ce que toute l'eau de la dissolution de carbonate d'ammoniaque ne s'est pas dégagée. Il est bon, par suite, après la seconde pesée, de chauffer encore une fois le carbonate de chaux et de le peser de nouveau. Si la deuxième et la troisième pesée s'accordent, on peut être certain que l'on a obtenu le poids exact du carbonate de chaux. Lorsque, au lieu d'humecter le carbonate de chaux avec une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque, on projette sur ce carbonate de chaux un petit morceau de carbonate d'ammoniaque bien sec, et lorsqu'on chauffe, on ne peut arriver que plus difficilement à saturer complètement la chaux d'acide carbonique. Du poids de carbonate de chaux obtenu, on déduit la quantité de chaux. Après la dissolution du carbonate de chaux dans l'acide chlorhydrique, il reste quelquefois comme résidu insoluble une petite trace de charbon, lorsque l'oxalate de chaux a été chauffé trop fort dès le premier moment et lorsqu'il y a eu un peu d'obstacle au libre accès de l'air.

Cette détermination de la chaux, en la faisant passer par l'action de la chaleur de l'état d'oxalate à l'état de carbonate, peut exiger un temps assez long. Elle est conséquemment plus convenable à employer pour ceux qui, dans leur laboratoire, ont à leur disposition un chalumeau à plusieurs becs de gaz, au moyen duquel ils peuvent soumettre l'oxalate de chaux à une température rouge-blanc; l'oxalate de chaux se transforme ainsi très facilement en chaux pure : on le pèse alors et on le détermine sous cette forme. On n'a besoin de maintenir l'oxalate de chaux exposé au rouge-blanc que pendant environ dix minutes ou au plus un quart d'heure; on pèse après le refroidissement, et si l'on veut être certain du résultat obtenu, on chauffe une seconde fois jusqu'au rouge-blanc, pour

voir s'il ne se produit pas ainsi une nouvelle perte de poids, ce qui, du reste, ne se présente pas généralement. La chaux, lorsqu'elle a été fortement calcinée, s'agrége et peut très bien être pesée; elle se dissout, du reste, facilement dans l'acide chlorhydrique et cette dissolution s'opère toujours sans la moindre effervescence.

On se sert souvent d'autres méthodes pour déterminer la quantité de la chaux contenue dans l'oxalate de chaux calciné: on le transforme, par exemple, en sulfate de chaux ou en chlorure de calcium. Les méthodes indiquées sont cependant les plus simples, et donnent les résultats les plus exacts.

Une autre méthode de précipitation de la chaux est la suivante: On ajoute à une dissolution étendue d'un sel de chaux du carbonate d'ammoniaque qui détermine la formation d'un précipité de carbonate de chaux. La dissolution de carbonate d'ammoniaque, lorsqu'on doit l'employer à cet effet, doit être additionnée d'un peu d'ammoniaque pure. Après la précipitation, on laisse reposer le tout pendant quelque temps, et on ne filtre que lorsque le précipité s'est complètement déposé. On lave ce précipité avec de l'eau qui contient un peu de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque pure. Le carbonate de chaux obtenu, après avoir été desséché, est chauffé fortement, pour en séparer toute l'humidité, et il est ensuite pesé. Cette méthode n'est cependant pas aussi bonne que celle dans laquelle on précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux. L'oxalate de chaux est, du reste, plus insoluble dans l'eau que le carbonate de chaux. Il se dissout spécialement un peu de carbonate de chaux dans une dissolution qui contient une grande quantité de sels ammoniacaux, et notamment de chlorure d'ammonium; le carbonate de chaux y est déjà un peu soluble à la température ordinaire et, à une température élevée, il s'y dissout complètement.

Les deux méthodes indiquées en dernier lieu ne doivent pas être employées lorsque la chaux est combinée avec l'acide phosphorique ou avec un autre acide avec lequel elle forme une combinaison qui soit insoluble dans l'eau, mais qui puisse rester en dissolution dans une liqueur acide. Dans ce cas, on doit ordinairement précipiter la chaux au moyen de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de chaux, après avoir ajouté à la liqueur assez d'alcool pour que le précipité y soit complètement insoluble.

Les combinaisons de la chaux avec les acides organiques doivent être calcinées dans le creuset de platine au contact de l'air. Lorsqu'on favorise le contact de l'air, on peut, par une calcination prolongée, brûler entièrement le charbon, ou bien on chauffe le tout jusqu'au rouge-blanc au moyen d'un chalumeau à plusieurs becs de gaz, et on détermine alors la chaux à l'état de chaux pure, ou bien on humecte le résidu calciné avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, et on opère ainsi que cela a été indiqué pour la détermination de la chaux à l'état de carbonate de chaux.

Séparation de la chaux et de la strontiane.

Pour séparer la chaux de la strontiane, on emploie encore actuellement la méthode suivante qui est de *Stromeyer* : On précipite les deux bases à l'état de carbonates, et on lave le précipité obtenu ; on ajoute à ce précipité une petite quantité d'eau et on additionne peu à peu le tout d'une quantité d'acide nitrique assez grande pour que le précipité se dissolve. On évapore la dissolution au bain-marie, jusqu'à complète siccité, dans un vase qui peut être bien fermé, et on ferme immédiatement ce vase. Après que la masse saline est refroidie, on y ajoute environ le double de son volume d'alcool anhydre, et on referme immédiatement le vase ; il faut agiter fréquemment et éviter avec soin toute élévation de température. Le nitrate de chaux se dissout dans l'alcool, tandis que le nitrate de strontiane reste comme résidu à l'état insoluble. Lorsque le nitrate de strontiane s'est complètement déposé, on jette le tout sur un filtre pesé d'avance, et on lave le nitrate de strontiane avec de l'alcool anhydre ; pendant la filtration, on doit recouvrir avec soin l'entonnoir d'une plaque de verre pour empêcher l'absorption de l'humidité. On dessèche le filtre avec le nitrate de strontiane qui est dessus à une température de 100°, et, du poids du nitrate de strontiane, on déduit la quantité de strontiane. Pour plus de sûreté, on peut dissoudre dans l'eau le nitrate de strontiane ainsi obtenu, ajouter à la dissolution un peu d'acide sulfurique et évaporer de nouveau jusqu'à siccité ; on calcine la masse desséchée dans un creuset de platine taré, et on pèse ; du poids du sulfate de strontiane ainsi obtenu, on déduit la quantité de strontiane.

La liqueur alcoolique qui a été séparée du nitrate de strontiane par filtration, contient le nitrate de chaux ; on l'étend d'eau et on la chauffe modérément jusqu'à ce que l'alcool soit chassé ; on en précipite alors la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de chaux obtenu est traité de la manière qui a été indiquée page 32. On peut cependant, dans ce cas, déterminer la chaux d'une manière plus courte et plus simple, en précipitant la chaux par l'acide sulfurique dans la liqueur alcoolique séparée du nitrate de strontiane par filtration et en lavant avec de l'alcool étendu le sulfate de chaux ainsi obtenu.

On opère une séparation plus exacte lorsque, au lieu d'alcool anhydre, on emploie un mélange d'alcool anhydre et d'un volume égal d'éther bien rectifié. Tandis que 8500 parties d'alcool anhydre peuvent dissoudre une partie de nitrate de strontiane, 60 000 parties du mélange d'alcool et d'éther sont seules en état de dissoudre une partie de nitrate de strontiane ; en outre, ce mélange forme avec le nitrate de chaux une dissolution aussi complètement claire que l'alcool anhydre.

Si les deux bases sont à l'état de chlorures, il n'est pas nécessaire de les transformer d'abord en carbonates, et de transformer ensuite les carbonates en nitrates. Si l'on ajoute de l'acide nitrique aux chlorures solides

ou bien à leurs dissolutions, en ayant soin, dans ce dernier cas, d'évaporer à siccité (sur la fin de l'évaporation, on doit opérer au bain-marie), les chlorures des deux oxydes alcalino-terreux sont transformés ainsi en nitrates. La transformation est complète lorsqu'on ajoute encore une fois de l'acide nitrique (d'une densité de 1, 2) à la masse saline évaporée jusqu'à siccité et lorsqu'on évapore de nouveau le tout au bain-marie jusqu'à siccité.

Cette méthode de *Stromeyer* doit surtout être employée lorsqu'il n'existe dans la chaux que de petites quantités de strontiane. Si les deux bases sont mélangées en quantités plus égales, on peut fréquemment se servir avec avantage de la méthode indirecte. On détermine le poids des deux bases, soit à l'état de carbonates, soit à l'état de chlorures anhydres (dans ce dernier cas, on détermine la quantité de chlore), ou bien on les transforme ensuite en sulfates. Du poids ainsi obtenu, on peut déduire la quantité de chacune des deux bases.

Un autre mode de séparation de la strontiane et de la chaux peut s'appuyer sur ce que, dans une dissolution de sulfate de strontiane, le sulfate de strontiane est complètement précipité, lorsqu'on mélange la dissolution avec une dissolution un peu concentrée d'un sulfate alcalin, tandis que le sulfate de chaux peut être facilement dissous par une dissolution de ce genre. Cette méthode permet de séparer les deux bases, quel que soit l'acide qui existe dans la dissolution, et lors même que les sels à analyser devraient être employés à l'état de sulfates.

On doit choisir de préférence le sulfate neutre d'ammoniaque pour opérer la séparation des deux bases par cette méthode. Si on l'ajoute en dissolution un peu concentrée à une dissolution d'un sel de strontiane, la plus grande portion de la strontiane est précipitée d'abord à l'état de sulfate de strontiane, et la plus petite portion du sulfate de strontiane qui reste alors en dissolution, forme peu à peu, avec le sulfate alcalin, un sel double qui est insoluble et qui se précipite avec le sulfate de strontiane. Ce sel se produit aussi bien lorsqu'on fait bouillir le tout pendant quelque temps, que lorsqu'on laisse reposer le tout pendant quelque temps à la température ordinaire. On emploie, pour une partie de sel de strontiane, environ 50 parties de sulfate d'ammoniaque, qui ont été dissoutes dans 4 parties d'eau. Si on traite par une dissolution de ce genre la dissolution d'un sel de chaux, cette dernière reste claire, aussi bien à la température ordinaire qu'à la température de l'ébullition.

Pour opérer la séparation, on dissout dans une quantité d'eau aussi faible que possible, les sels des deux oxydes alcalino-terreux (ils peuvent être combinés avec un acide quelconque avec lequel ils forment des sels solubles) et on y ajoute ensuite la dissolution de sulfate d'ammoniaque dans 4 parties d'eau qui contient une quantité de sel ammoniacal solide cinquante fois aussi forte que la quantité du mélange salin à analyser. Ou bien on fait bouillir le tout pendant quelque temps, en ayant soin de renouveler l'eau évaporée et d'ajouter une très petite quantité d'ammoniaque

(en effet, par l'ébullition, la dissolution de sulfate d'ammoniaque devient un peu acide), ou bien on laisse reposer le tout pendant au moins douze heures à la température ordinaire. On filtre et on lave le sulfate de strontiane avec une dissolution concentrée de sulfate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité dans l'eau de lavage par l'action de l'oxalate d'ammoniaque. Le lavage est terminé en peu de temps.

Après avoir opéré la combustion du filtre, on chauffe le précipité avec précaution dans un creuset de platine, d'abord faiblement, et ensuite plus fortement, pour chasser le sulfate d'ammoniaque qui est contenu dans le précipité. Par la calcination, il se produit une quantité excessivement faible de sulfure de strontium : on humecte alors la masse calcinée avec un peu d'acide sulfurique étendu, on chauffe le tout d'abord faiblement, on calcine et on détermine le poids du sulfate de strontiane. Dans la liqueur qui s'est séparée par la filtration, et à laquelle on a réuni l'eau de lavage, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Mais, avant d'opérer cette précipitation, on doit étendre la dissolution d'une assez grande quantité d'eau.

Le résultat que l'on obtient par cette méthode, est assez exact; cependant on obtient une quantité un peu trop forte de strontiane et une quantité un peu trop faible de chaux; ces différences peuvent s'élever à trois quarts pour cent.

Au lieu de sulfate d'ammoniaque, on peut se servir de sulfate de potasse ou de sulfate de soude. L'emploi de ces derniers a un grand inconvénient, c'est qu'il faut séparer le sulfate de strontiane précipité du sulfate alcalin fixe qui s'est précipité en même temps, ce que l'on ne peut opérer convenablement qu'en transformant, au moyen d'un carbonate alcalin, le sulfate de strontiane en carbonate de strontiane.

Lorsque la substance qui contient à la fois du sulfate de strontiane et du sulfate de chaux, est solide, et lorsqu'on veut y séparer les deux bases l'une de l'autre, on doit, après avoir réduit cette substance en poudre très fine, la traiter par 200 parties d'une dissolution concentrée de sulfate d'ammoniaque, qui contienne 50 parties de sulfate d'ammoniaque solide, et faire bouillir le tout, en ayant soin de renouveler l'eau évaporée, et d'ajouter un peu d'ammoniaque. Pour le reste, il faut opérer comme il vient d'être indiqué.

Séparation de la chaux et de la baryte.

La séparation de la chaux et de la baryte ne présente, comme celle de la baryte et de la strontiane, aucune difficulté, lorsque les bases peuvent être employées à l'état de sulfates.

Si la substance dont on veut faire l'analyse et qui contient à la fois du sulfate de chaux et du sulfate de baryte, est à l'état solide, on peut la traiter par les carbonates alcalins, conformément à la méthode que nous avons indiquée page 28, pour l'analyse d'une substance qui contient

du sulfate de strontiane et du sulfate de baryte. On peut traiter la substance, à la température ordinaire, par une dissolution de carbonate neutre (ou mieux de bicarbonate) de potasse, et laisser reposer le tout pendant quelque temps, en ayant soin d'agiter fréquemment. La transformation du sulfate de chaux par l'action du carbonate de potasse s'opère plus rapidement que celle du sulfate de strontiane, et, au bout de six heures, elle est déjà complète. On filtre et on lave la portion qui ne s'est pas dissoute avec de l'eau à la température ordinaire jusqu'à ce qu'on ne puisse plus retrouver d'acide sulfurique dans l'eau de lavage (lorsqu'il peut y avoir de l'intérêt à déterminer la quantité d'acide sulfurique du sulfate de chaux, on peut le faire en réunissant la liqueur filtrée avec l'eau de lavage, en sursaturant le tout par l'acide chlorhydrique, et en précipitant l'acide sulfurique par le chlorure de baryum à l'état de sulfate de baryte). Le résidu insoluble est traité par l'acide chlorhydrique très étendu qui dissout le carbonate de chaux et laisse comme résidu insoluble le sulfate de baryte non décomposé, dont on détermine le poids. On sursature la liqueur par l'ammoniaque et on y précipite la chaux par l'acide oxalique. Au lieu de carbonate de potasse, on peut, avec le même succès, employer le carbonate d'ammoniaque, dont la dissolution décompose le sulfate de chaux avec une plus grande facilité qu'elle ne décompose le sulfate de strontiane.

On ne doit pas non plus employer ici le sulfate de soude au lieu de sulfate de potasse et de sulfate d'ammoniaque.

Si les deux bases, chaux et baryte, sont en dissolution, on ajoute, comme pour la séparation de la strontiane et de la baryte, une dissolution de carbonate et de sulfate de potasse, et on fait bouillir. Il se précipite ainsi un mélange de sulfate de baryte et de carbonate de chaux que l'on doit laver complètement, et dont on doit séparer le carbonate de chaux au moyen de l'acide chlorhydrique étendu.

Ces méthodes doivent être considérées comme bien préférables à celles que l'on employait autrefois. On séparait les deux bases l'une de l'autre, en les transformant en chlorures : on traitait alors le mélange par l'alcool anhydre qui dissolvait le chlorure de calcium et laissait le chlorure de baryum à l'état de résidu insoluble. Cette méthode ne donne pas des résultats très exacts : en effet, le chlorure de baryum, même lorsqu'il est séparé de son eau de cristallisation, n'est pas complètement insoluble dans l'alcool anhydre.

Pour séparer ces deux bases, on les transformait aussi en nitrates, et on séparait les nitrates au moyen de l'alcool anhydre dans lequel le nitrate de baryte est insoluble, tandis que le nitrate de chaux y est soluble. Cette méthode ne donne pas non plus des résultats très satisfaisants et exige plus de temps.

La méthode que l'on employait autrefois de préférence, est la suivante : On additionne d'une grande quantité d'eau la liqueur dans laquelle les deux bases sont dissoutes, et on y ajoute de l'acide sulfurique tant

qu'il se forme encore un précipité. Il se précipite du sulfate de baryte : le sulfate de chaux, au contraire, qui n'est pas insoluble dans l'eau, mais qui y est seulement peu soluble, reste dissous lorsque la dissolution est suffisamment étendue d'eau. Si la dissolution n'était pas suffisamment étendue d'eau, le sulfate de baryte précipité contient une quantité plus ou moins grande de sulfate de chaux. Après avoir fait chauffer le tout, et après avoir laissé le précipité se bien déposer, on filtre et on lave complètement le précipité avec de l'eau. S'il y avait beaucoup de sulfate de chaux dans le précipité, le lavage de ce précipité dure très longtemps à cause du peu de solubilité du sulfate de chaux. C'est à peine s'il est nécessaire d'employer l'eau chaude pour opérer le lavage ; en effet, le sulfate de chaux n'est pas plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Après que le sulfate de baryte a été ainsi complètement lavé, on en détermine le poids : on sature par l'ammoniaque la liqueur filtrée, et on précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux. On traite ensuite l'oxalate de chaux comme cela a été indiqué page 32.

Lorsqu'on sépare de cette manière la baryte de la chaux, il n'y a pas d'inconvénient à ce que la liqueur dans laquelle on précipite la baryte par l'acide sulfurique, soit acide : en effet, le sulfate de baryte est insoluble dans tous les acides étendus. Il est même avantageux, lorsque la liqueur est neutre, de la rendre acide en y ajoutant de l'acide chlorhydrique ; en effet, le sulfate de chaux est plus soluble dans une liqueur acide que dans une liqueur neutre. La dissolution, au contraire, ne doit pas contenir d'ammoniaque libre, parce que, par l'exposition à l'air, il se déposerait peu à peu, surtout contre les parois du vase, une certaine quantité de carbonate de chaux, ce qui pourrait augmenter le poids du sulfate de baryte, s'il n'était pas encore séparé de la dissolution de sulfate de chaux par filtration. Si, par suite, la dissolution contient de l'ammoniaque libre, on doit la sursaturer par un acide.

Des recherches ultérieures ont cependant montré que, dans la plupart des cas, cette méthode ne donne pas des résultats entièrement exacts, parce que, lorsque le sulfate de baryte ne contient plus qu'une petite quantité de sulfate de chaux, on ne peut pas réussir à en séparer complètement ce sulfate de chaux par des lavages. Ce n'est que dans une dissolution qui contient une très grande quantité de chaux, et qui ne contient que des traces de baryte, que l'on peut séparer cette dernière avec assez de certitude, lorsque, après l'avoir étendue d'une grande quantité d'eau, on y a ajouté une ou plusieurs gouttes d'acide sulfurique très étendu.

Si les deux bases sont combinées avec l'acide phosphorique et sont en dissolution dans une liqueur acide, il faut, pour les séparer, précipiter d'abord la baryte de la dissolution acide, en y ajoutant de l'acide sulfurique étendu. Le sulfate de baryte précipité contient une quantité plus ou moins grande de sulfate de chaux, que l'on sépare complètement, en ajoutant de l'alcool à la dissolution. Si la dissolution était très étendue, on doit, avant d'y ajouter l'alcool, la concentrer par évaporation. Les sulfates

des deux bases sont lavés avec de l'alcool étendu, et séparés ensuite l'un de l'autre au moyen des carbonates alcalins, avec ou sans addition de sulfates alcalins, d'après la méthode qui a été indiquée précédemment. Cette méthode de dosage de la chaux ne peut naturellement pas être employée lorsque, outre le sulfate de chaux, il existe encore dans la dissolution d'autres sels qui ne sont pas solubles dans l'alcool.

Séparation de la chaux, de la strontiane et de la baryte.

Lorsqu'on doit séparer la chaux de la strontiane et de la baryte, on opère de la manière suivante : On précipite, dans la dissolution à analyser, toutes les bases au moyen d'une dissolution de carbonate et de sulfate de potasse, et on fait bouillir. La baryte est ainsi précipitée à l'état de sulfate de baryte; la strontiane et la chaux, au contraire, sont précipitées à l'état de carbonates. On lave le précipité jusqu'à ce qu'on ne puisse plus retrouver d'acide sulfurique dans l'eau de lavage : on traite ensuite le résidu par l'acide nitrique étendu. Le sulfate de baryte reste insoluble, tandis que les deux autres bases se dissolvent et peuvent, dans cette dissolution, être séparées l'une de l'autre, comme cela a été décrit page 34.

Si les trois bases à séparer sont à l'état de sulfates et sous forme solide, elles peuvent être traitées à la température ordinaire par des dissolutions de carbonate de potasse ou de carbonate d'ammoniaque, ou bien à une température élevée par une dissolution de carbonate et de sulfate de potasse, ainsi que cela a été décrit page 27, à propos de la séparation de la baryte et de la strontiane. On obtient, dans tous les cas, du sulfate de baryte, du carbonate de strontiane et du carbonate de chaux; après avoir dissous ces deux derniers dans l'acide nitrique, on peut les séparer par les méthodes indiquées page 34.

Séparation de la chaux et des oxydes alcalins.

Il est facile de séparer la chaux des trois oxydes alcalins fixes. On précipite dans la liqueur la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque et on évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'oxalate de chaux; on calcine la masse desséchée dans un creuset de platine taré et on en opère la pesée. On conserve ainsi l'oxyde alcalin fixe en combinaison avec l'acide avec lequel il était combiné dans la liqueur, surtout lorsqu'ils forment ensemble une combinaison qui n'est pas décomposée par l'action de la chaleur. Si, par exemple, la chaux et les oxydes alcalins étaient dissous dans l'acide chlorhydrique, on obtient du chlorure de potassium, du chlorure de sodium, etc. Les sels ammoniacaux, comme le chlorure d'ammonium, par exemple, ou bien l'excès d'oxalate d'ammoniaque, que la liqueur pouvait tenir en dissolution, sont décomposés ou volatilisés par l'action de la chaleur. On a cependant déjà indiqué page 8 que les chlorures alcalins peuvent être légèrement décomposés lorsqu'on les calcine en présence de l'oxalate d'ammoniaque, et qu'il peut se former

alors un peu de carbonate alcalin, que l'on peut cependant transformer de nouveau avec facilité en chlorure alcalin par la calcination avec un peu de chlorure d'ammonium. On doit opérer avec une précaution particulière lorsqu'on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque dans une liqueur qui contient de l'acide sulfurique ou du sulfate d'ammoniaque.

Si, outre la chaux, la baryte, ou la strontiane, ou l'une d'elles seulement, se trouvent également dans la liqueur, et si l'on doit les séparer aussi des oxydes alcalins, il faut précipiter les bases alcalino-terreuses à l'état de carbonates, au moyen d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque à laquelle on a ajouté une petite quantité d'ammoniaque. On obtient les oxydes alcalins par l'évaporation de la liqueur filtrée et séparée ainsi du précipité.

VII. — MAGNESIUM.

DOSAGE DU MAGNESIUM ET DE LA MAGNÉSIE.

La séparation quantitative de la magnésie présente souvent de la difficulté; il est fréquemment impossible de la déterminer avec autant d'exactitude que les autres bases examinées jusqu'ici.

Si la magnésie est contenue dans une liqueur dont on ne doit séparer aucune autre substance au point de vue quantitatif, et si, outre la magnésie, cette liqueur ne contient aucune autre partie constituante fixe, on évapore cette liqueur jusqu'à siccité et on calcine la masse desséchée dans un creuset de platine taré. Tous les sels ammoniacaux sont ainsi chassés, lorsqu'il en existe dans la liqueur. On ajoute, avec beaucoup de précaution, à la masse calcinée de l'acide sulfurique étendu d'une petite quantité d'eau, on évapore le tout jusqu'à siccité et on calcine légèrement la masse desséchée pour en chasser l'excès d'acide sulfurique. On pèse le résidu : il est formé de sulfate neutre de magnésie dont on déduit le poids de la magnésie. S'il y avait de l'acide sulfurique dans la liqueur, il n'est naturellement pas nécessaire, après la première calcination, de sur-saturer la masse par l'acide sulfurique. Mais, si la liqueur contient des sels ammoniacaux, on ne doit jamais ajouter d'acide sulfurique avant d'avoir chassé ces sels ammoniacaux, parce qu'il se produirait beaucoup de sulfate d'ammoniaque que l'on ne pourrait chasser que difficilement, sans qu'il se produise une perte; en effet, avant de se volatiliser, le sulfate d'ammoniaque fond en produisant de nombreux soubresauts.

Pour opérer la calcination du sulfate de magnésie, on ne doit pas employer une chaleur trop intense : en effet, ce sel peut perdre, dans ce cas, un peu d'acide sulfurique.

Si l'on a ajouté un trop grand excès d'acide sulfurique, on doit, comme dans la détermination des sulfates alcalins, calciner d'abord le tout dans

une capsule de platine, et non dans un creuset de platine (page 3). Il n'est pas nécessaire ici, comme dans la calcination des sulfates alcalins, d'ajouter un peu de carbonate d'ammoniaque solide.

Si, outre la magnésie, il y a encore dans la liqueur d'autres bases fixes, des sels de potasse par exemple, et si on doit y doser la magnésie, on y précipite fréquemment la magnésie à l'état de carbonate de magnésie au moyen d'une dissolution de carbonate de potasse. Cette méthode, qui était employée généralement autrefois, mais qui n'est employée actuellement que dans un petit nombre de cas, présente cependant quelques difficultés. Comme le carbonate neutre de magnésie qui devrait se précipiter par l'action du carbonate neutre de potasse, est décomposé par l'eau de telle manière que, outre le carbonate de magnésie, il se forme de l'hydrate de magnésie, et que l'acide carbonique, qui est ainsi devenu libre, dissout un peu de carbonate de magnésie; on doit, pour éviter cela, faire bouillir pendant quelque temps, avec un excès de carbonate de potasse, la dissolution contenant de la magnésie, en opérant de préférence dans une capsule de platine aussi spacieuse que possible. On doit ensuite jeter sur un filtre la combinaison d'hydrate de magnésie et de carbonate de magnésie, et laver ce précipité avec de l'eau chaude. Autant que cela est possible, le lavage ne doit pas être interrompu : en outre, il ne doit pas être continué trop longtemps, parce que le carbonate de magnésie, ou plutôt l'hydrate de magnésie, ne sont pas entièrement insolubles dans l'eau : il se dissout cependant dans l'eau chaude plus difficilement que dans l'eau froide; aussi doit-on employer, pour ce lavage, de l'eau aussi chaude que possible. Après que l'on a lavé le précipité jusqu'à ce que plusieurs gouttes de l'eau de lavage, évaporées sur une lame de platine, ne laissent comme résidu qu'une petite pellicule à peine visible, on dessèche le carbonate de magnésie, on le calcine et on le pèse. Par la calcination, il perd son eau et son acide carbonique : on ne doit pas, par suite, arrêter trop tôt la calcination.

Mais comme il peut rester un peu de magnésie en dissolution lorsqu'on n'a pas continué l'ébullition assez longtemps, on doit, après avoir fait bouillir la liqueur filtrée et séparée ainsi du carbonate de magnésie, l'évaporer jusqu'à siccité à une température élevée dans une capsule de porcelaine; mais comme la capsule de porcelaine est toujours un peu attaquée, lorsqu'on y fait bouillir une dissolution de carbonate alcalin, il vaut mieux opérer l'évaporation dans une capsule de platine. Enfin, pour éviter les soubresauts qui pourraient déterminer de la perte, on doit surtout avoir soin d'agiter la masse. On verse de l'eau bouillante sur la masse desséchée; il reste souvent ainsi comme résidu insoluble une petite quantité de carbonate de magnésie que l'on jette sur un petit filtre et que l'on doit laver avec de l'eau chaude.

Si le carbonate de magnésie a été précipité par l'ébullition, et si la liqueur filtrée contient, outre l'excès de carbonate de potasse, de petites quantités de carbonate de magnésie, ainsi que cela se présente ordinaire-

ment, elle doit être évaporée à siccité; il n'est, par suite, pas nécessaire de filtrer toute la liqueur après l'avoir fait bouillir, mais on a besoin de laisser seulement le carbonate de magnésie se déposer et de décanter la liqueur encore chaude. On verse de l'eau chaude sur le carbonate de magnésie, on le jette sur un filtre et on le lave. La liqueur décantée et l'eau de lavage sont évaporées rapidement à siccité.

Dans la précipitation de la magnésie, au moyen du carbonate de potasse, on doit observer plusieurs précautions, qui, si elles ne sont pas observées, sont une cause d'erreur, et font obtenir des résultats inexacts. On doit surtout, lorsqu'on opère la précipitation de la magnésie au moyen d'une dissolution de carbonate de potasse, et lorsqu'on évapore la liqueur à siccité, ne pas employer une température peu élevée, mais il faut, autant que possible, employer la température de l'ébullition : en opérant ainsi, d'une part, il est peut-être difficile d'éviter une légère perte par projection, mais, d'autre part, il est facile de se préserver d'une perte par l'efflorescence du sel, perte qui n'a surtout lieu que lorsqu'on évapore à une température peu élevée une liqueur contenant cette combinaison saline. A une température peu élevée, il se forme en outre une combinaison de carbonate de magnésie et de carbonate de potasse, qui est très peu soluble, ce qui augmenterait beaucoup le poids du carbonate de magnésie, bien que l'eau de lavage dissolve une quantité considérable de cette combinaison. Par la calcination, cette combinaison se décompose; la magnésie perd son acide carbonique, et, en traitant la masse calcinée par l'eau, le carbonate de potasse se dissout et laisse comme résidu de la magnésie. Il est par conséquent toujours nécessaire, après avoir pesé la magnésie calcinée, de la traiter par l'eau pour s'assurer de sa pureté. Si cette eau enlève une grande quantité de carbonate de potasse, on doit laver la magnésie avec de l'eau chaude, la calciner encore une fois et la peser.

Lorsqu'on s'est convaincu que la magnésie ne contient plus de potasse, on doit, après l'avoir pesée, la dissoudre dans l'acide chlorhydrique étendu. Si la magnésie a été précipitée par le carbonate de potasse, il reste ordinairement un résidu qui ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique, et qui est formé d'une petite quantité d'acide silicique que l'on doit filtrer, laver et calciner pour en déterminer le poids, et que l'on doit ensuite retrancher du poids de la magnésie pour obtenir la quantité exacte de cette dernière. Cette quantité d'acide silicique que contient la magnésie, provient, dans presque tous les cas, du carbonate de potasse, qu'il est très difficile d'obtenir complètement exempt d'acide silicique.

Si la liqueur dans laquelle la magnésie se trouve dissoute contient des quantités considérables de chlorure d'ammonium, ou d'autres sels ammoniacaux, la totalité de la magnésie n'est précipitée par le carbonate de potasse que lorsque les sels ammoniacaux ont été décomposés. Cette décomposition ne s'opère complètement que si on ajoute un excès de carbonate de potasse, si on chauffe le tout d'une manière continue jusqu'à

la décomposition des sels ammoniacaux, et si on fait enfin bouillir. Souvent, les chimistes peu exercés se trompent sur la quantité de carbonate de potasse à ajouter. Pour voir si on a ajouté à la liqueur qui contient de la magnésie une quantité suffisante de carbonate de potasse, on chauffe la liqueur jusqu'à ce que, par l'action de la chaleur, il ne se dégage plus d'odeur ammoniacale; on ajoute de nouveau un peu de carbonate de potasse, et si, par l'action de la chaleur, il se fait sentir ainsi de nouveau une odeur ammoniacale, cela indique que l'on n'avait pas ajouté une quantité suffisante de carbonate de potasse: on doit alors ajouter de nouveau du carbonate de potasse et chauffer, pour voir s'il s'opère un nouveau dégagement d'ammoniaque, et continuer jusqu'à ce que l'on ne puisse plus observer aucune odeur ammoniacale. Si l'on évapore jusqu'à siccité la liqueur décantée et séparée ainsi du carbonate de magnésie, et si l'on verse de l'eau sur la masse évaporée, cette eau doit bleuir très fortement le papier de tournesol rougi. Si la couleur du papier de tournesol rougi persiste, cela est une preuve que, pour opérer la décomposition des sels ammoniacaux, on n'a pas ajouté la quantité convenable de carbonate de potasse, et qu'il est nécessaire d'en ajouter de nouveau pour séparer de la liqueur toute la magnésie.

En présence d'une grande quantité de sel ammoniacal, l'ébullition de la liqueur à laquelle on a ajouté du carbonate de potasse, nécessite un grand soin; en effet, les vapeurs de carbonate d'ammoniaque qui se dégagent, produisent des soubresauts qui pourraient déterminer la perte d'une certaine quantité de liqueur, si l'évaporation n'avait pas lieu dans une capsule de platine très spacieuse.

Autrefois, dans ce mode d'analyse, après avoir précipité la magnésie en faisant bouillir la liqueur avec du carbonate de potasse, on évaporait le tout jusqu'à siccité, sans séparer d'abord la magnésie, on versait de l'eau chaude sur la masse desséchée, et on jetait sur un filtre le carbonate de magnésie insoluble ainsi obtenu. Cette méthode n'est cependant pas, d'après *v. Bonsdorff*, aussi bonne que celle qui vient d'être décrite. Le sel double que nous avons indiqué plus haut et qui est formé de la combinaison du carbonate de potasse et du carbonate de magnésie, paraît se former également dans la masse à une certaine température pendant sa dessiccation par l'action du carbonate de potasse en excès sur le carbonate de magnésie précipité.

Au lieu de carbonate de potasse, on peut, dans tous les cas, se servir de potasse pure qui précipite même la magnésie mieux que le carbonate de potasse; mais on obtient ainsi de l'hydrate de magnésie qui se dissout dans l'eau plus facilement que la combinaison d'hydrate et de carbonate de magnésie, bien que, comme cette dernière, il se dissolve plus difficilement dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.

On ne peut employer le carbonate de soude au lieu de carbonate de potasse, qu'en opérant avec beaucoup de précaution; en effet, le carbonate de magnésie forme, avec le carbonate de soude, un sel double qui se

produit bien plus facilement que le sel double de carbonate de magnésie et de carbonate de potasse, et qui ne se décompose pas ou ne se décompose que difficilement par l'ébullition. Mais *v. Bonsdorff* a démontré que, lorsqu'on observe les précautions indiquées, le carbonate de soude précipite la magnésie aussi complètement que le carbonate de potasse. On ne peut cependant nier que les précautions indiquées ne doivent être observées avec plus de soin lorsqu'on emploie le carbonate de soude que lorsqu'on emploie le carbonate de potasse. En effet, la tendance du carbonate de soude à former, avec le carbonate de magnésie, un sel double peu soluble est bien plus grande que celle du carbonate de potasse. D'un autre côté, l'emploi du carbonate de soude présente l'avantage que, comme il est ordinairement exempt d'acide silicique, la magnésie ainsi précipitée ne contient pas d'acide silicique qui en altère la pureté. Lorsque, par suite, elle a été précipitée par le carbonate de soude, la magnésie, après avoir été calcinée, se dissout ordinairement dans l'acide chlorhydrique sans laisser de résidu, même lorsqu'on l'a séparée de substances contenant de l'acide silicique.

La précipitation de la magnésie, par l'action des carbonates alcalins, était la méthode que l'on employait autrefois généralement pour précipiter la magnésie; elle a été remplacée par une seconde qui est aujourd'hui presque généralement employée, et qui, par le fait, présente des avantages considérables sur la méthode que nous venons de décrire. Elle consiste à précipiter la magnésie par une dissolution de phosphate de soude avec addition d'ammoniaque. Cette méthode présente un mode d'opérer plus facile, et donne des résultats exacts. Après la précipitation, on laisse reposer le tout pendant quelque temps, de préférence à une température modérée. Il se forme alors un précipité de phosphate ammoniacomagnésien qui ne se dépose complètement qu'au bout de quelque temps, et qui présente souvent un aspect un peu cristallin, surtout lorsque les dissolutions contenaient une grande quantité de sel ammoniacal. Ce précipité ne doit pas être lavé avec de l'eau pure, mais doit être lavé avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque. Le lavage doit être continué jusqu'à ce que quelques gouttes de l'eau de lavage, évaporées sur une lame de platine, ne laissent pas de résidu, ou jusqu'à ce qu'une quantité assez considérable de l'eau de lavage ammoniacale, traitée par une dissolution de sulfate de magnésie et de chlorure d'ammonium, ne se trouble pas et ne devienne pas opaline, même par un contact prolongé. Le précipité est un peu soluble dans l'eau pure, mais il est insoluble dans l'eau ammoniacale, ainsi que *Fresenius* l'a montré le premier; il est également insoluble en présence des sels ammoniacaux, mais il est nécessaire que l'eau de lavage contienne une quantité déterminée d'ammoniaque. On doit, dans ce cas, ajouter à une liqueur ammoniacale d'une densité de 0,96 trois fois autant d'eau. Si l'on emploie une eau de lavage qui contient moins d'ammoniaque, on n'est pas sûr qu'il ne se dissolve pas une petite quantité du précipité : mais si l'eau de lavage con-

tient la quantité d'ammoniaque indiquée, il ne se dissout aucune trace du précipité et on obtient la quantité exacte de la magnésie.

Si la dissolution est acide, il faut, après avoir ajouté le phosphate de soude, sursaturer cette dissolution par l'ammoniaque. On doit conseiller d'ajouter d'abord à la dissolution une quantité suffisante de phosphate de soude et d'additionner seulement ensuite le tout d'ammoniaque. Si l'on a ajouté d'abord ce dernier ou si, après avoir ajouté une quantité trop faible de phosphate de soude, on additionne la liqueur d'une quantité considérable d'ammoniaque, il peut, surtout si la liqueur ne contient pas une quantité considérable de sel ammoniacal, se précipiter, en même temps que le phosphate ammoniaco-magnésien, de l'hydrate de magnésie; et le précipité, après avoir été calciné, peut alors contenir plus de magnésie qu'il ne peut y en avoir dans le phosphate bibasique, d'après les chiffres trouvés par le calcul.

Au lieu d'ammoniaque, on ne doit pas ajouter du carbonate d'ammoniaque; il pourrait alors, outre le phosphate ammoniaco-magnésien, se précipiter aussi du carbonate ammoniaco-magnésien. On doit surtout avoir soin d'employer, pour opérer la précipitation, le phosphate de soude ordinaire et non le pyrophosphate ou le métaphosphate de soude.

Au lieu de phosphate de soude, on peut se servir d'une dissolution aqueuse d'acide phosphorique qui, après avoir été sursaturée par l'ammoniaque, précipite la magnésie de la même manière que le phosphate de soude. L'emploi de l'acide phosphorique pur peut être avantageux dans quelques cas, lorsque la présence de la soude dans la liqueur séparée du précipité pourrait présenter de l'inconvénient.

Après la dessiccation, on calcine le précipité; il perd ainsi de l'eau et de l'ammoniaque et se transforme en phosphate bibasique (pyrophosphate) de magnésie. Pendant la calcination du précipité, il se produit souvent un phénomène d'incandescence. Le charbon du filtre est un peu difficile à incinérer complètement. Du pyrophosphate de magnésie ainsi obtenu, on déduit la proportion de la magnésie.

Cette méthode n'était pas employée autrefois dans les analyses exactes, parce qu'on ne connaissait pas l'insolubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans l'eau ammoniacale, mais elle donne des résultats plus exacts que par celle qui a été indiquée d'abord et doit être employée dans tous les cas dans lesquels la présence de l'acide phosphorique et celle de la soude dans la liqueur séparée du précipité par filtration ne présente pas d'inconvénient, et dans ceux dans lesquels on ne doit pas analyser la magnésie ainsi obtenue pour y rechercher encore d'autres bases; car, dans ce dernier cas, la présence de l'acide phosphorique est nuisible.

Au lieu de précipiter la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on peut aussi la séparer à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, en ajoutant de l'arséniate de soude et de l'ammoniaque à la dissolution qui contient de la magnésie, ou bien une dissolution aqueuse d'acide arsénique et de l'ammoniaque. On emploie plutôt cette méthode pour

séparer l'acide arsénique de ses dissolutions, et elle est excellente pour opérer la détermination quantitative de cet acide. Elle sera par conséquent décrite plus tard (à l'article ARSENIC). En effet, la précipitation de la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien présente de si grands avantages que l'on doit toujours s'en servir dans les cas où l'acide phosphorique ne présente pas d'inconvénient. Le plus grand avantage est que l'on a besoin seulement de calciner le précipité pour y déterminer la quantité de magnésie. L'arséniat ammoniaco-magnésien ne doit pas être calciné.

Dans le cas où la présence de l'acide phosphorique, celle de l'acide arsénique ou bien celle de la soude, ainsi que celle des substances fixes, dans la liqueur séparée du précipité par filtration, peut avoir de l'inconvénient, on précipite la magnésie par une dissolution très concentrée de carbonate neutre d'ammoniaque. On prépare la dissolution de carbonate neutre d'ammoniaque en dissolvant 230 grammes de sesquicarbonate d'ammoniaque du commerce en petits morceaux dans 180 grammes de liqueur ammoniacale, d'une pesanteur spécifique de 0,92, et en ajoutant assez d'eau pour que la dissolution forme un litre. La magnésie qui doit être précipitée, doit être en dissolution aussi concentrée que possible; si la dissolution est acide, il faut la neutraliser par l'ammoniaque, ou même la sursaturer légèrement. On ajoute une certaine quantité de dissolution de carbonate neutre d'ammoniaque. Il se forme d'abord un volumineux précipité qui, lorsqu'on agite fortement, se dissout complètement dans un excès du précipitant; mais, au bout de quelque temps, il se sépare un précipité cristallin dont la proportion augmente par un contact prolongé et par l'agitation, qui est formé d'un sel double de carbonate neutre d'ammoniaque et de carbonate neutre de magnésie, et qui est insoluble dans un excès de carbonate neutre d'ammoniaque, lorsqu'on emploie ce dernier sel en dissolution concentrée. Pour être plus sûr du résultat, on laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures; probablement la moitié, ou même le quart de cet espace de temps, est suffisant pour que la précipitation soit complète. On lave le précipité avec la dissolution concentrée du précipitant, ce qui s'opère en peu de temps.

On dessèche le précipité et on le calcine : après la calcination, il est formé de magnésie pure.

Il n'est réellement pas nécessaire que le précipité volumineux qui se forme d'abord par l'action de la liqueur précipitante, se redissolve dans un excès de cette liqueur. A la longue, lorsqu'on n'a pas ajouté une quantité trop petite du précipitant, ce précipité perd sa propriété d'être volumineux et devient cristallin. Mais il est plus sûr d'opérer au moyen d'un excès de liqueur précipitante, sinon la dissolution complète du précipité volumineux qui s'était formé d'abord, du moins la dissolution de la plus grande partie de ce précipité.

L'aspect de grains cristallins que présente le précipité, la légère adhé-

rence de ce précipité aux parois du vase qui permet de le transporter facilement sur un filtre, et enfin le lavage facile du même précipité, recommandent cette méthode pour séparer la magnésie des liqueurs qui en contiennent. On doit surtout faire ressortir que la magnésie peut être aussi précipitée complètement de cette manière, lorsque la dissolution contient en même temps des quantités considérables de sels ammoniacaux et de sels alcalins fixes. On doit seulement conseiller de laisser reposer le tout pendant un temps assez long avant de filtrer, et d'agiter fréquemment. Si l'on n'agit pas, il peut souvent se passer un temps un peu long sans que la séparation du précipité s'opère. Si la liqueur contient de l'acide phosphorique et de l'acide arsénique, le précipité en contient alors également; cette méthode ne doit pas, par conséquent, être employée dans ce cas (Gr. v. Schaffgotsch).

SÉPARATION DE LA MAGNÉSIE.

Séparation de la magnésie et de la chaux.

La séparation de la magnésie et de la chaux qui se rencontrent très fréquemment toutes deux ensemble, s'opère par plusieurs méthodes parmi lesquelles la méthode suivante est la plus employée, et elle est aussi celle qui donne les meilleurs résultats : Si la liqueur dans laquelle se trouvent la chaux et la magnésie contient en outre du chlorure d'ammonium et d'autres sels ammoniacaux, ce qui se présente très fréquemment, on l'étend d'une quantité convenable d'eau et on ajoute de l'ammoniaque pure, en ayant soin de n'en ajouter qu'un excès aussi faible que possible. S'il n'y a pas de sels ammoniacaux dans la liqueur, on ajoute une dissolution de chlorure d'ammonium; si cependant la liqueur est acide, cela n'est pas nécessaire; en effet, par la saturation au moyen de l'ammoniaque, il se forme une quantité suffisante de sel ammoniacal. Par l'action de l'ammoniaque, il ne se forme aucun précipité, s'il y a dans la liqueur une quantité convenable de sel ammoniacal; s'il se forme cependant un léger précipité, provenant de ce qu'il n'y a pas une quantité suffisante de sel ammoniacal, on le dissout en ajoutant une petite quantité d'un acide, d'acide chlorhydrique par exemple, et on sursature de nouveau la liqueur par l'ammoniaque; de cette manière, il ne se produit plus de précipité. La chaux est précipitée de la liqueur au moyen de l'acide oxalique, de l'oxalate d'ammoniaque ou du sel d'oseille, par la méthode qui a été indiquée page 32. La magnésie n'est pas précipitée ainsi parce que la présence des sels ammoniacaux empêche sa précipitation quoique l'oxalate de magnésie soit, par lui-même, presque insoluble dans l'eau. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'oxalate de chaux, on précipite la magnésie, de préférence au moyen d'une dissolution de phosphate de soude avec addition d'ammoniaque.

Dans l'emploi de cette méthode, les chimistes non exercés font fréquemment la faute de ne pas ajouter une quantité suffisante d'oxalate, et, par

suite, de ne pas précipiter complètement la chaux. On doit, à cause de cela, avant de précipiter la magnésie par le phosphate de soude, essayer la liqueur, en y ajoutant de l'oxalate, pour voir si la chaux est complètement précipitée.

Cette méthode de séparation de la magnésie et de la chaux a été reconnue, par une longue expérience, tellement bonne, qu'elle rend toute autre méthode entièrement superflue. — *Scheerer* a cependant observé qu'elle ne donne pas de résultats exacts lorsqu'on a des quantités excessivement petites de chaux à séparer de grandes quantités de magnésie. Si une dissolution de magnésie contient environ 1 pour 100 de chaux, on ne peut pas en précipiter la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, tandis que la même quantité de chaux, dissoute dans la même quantité de liqueur, est immédiatement précipitée par l'oxalate d'ammoniaque lorsque cette liqueur ne contient pas de magnésie. La séparation de ces deux bases s'opère alors très bien lorsqu'on les transforme en sulfates, et lorsqu'on ajoute de l'alcool, jusqu'à ce qu'il se produise un léger trouble qui ne disparaisse plus, pourvu que l'on ait soin de laisser reposer le tout et d'agiter fréquemment. Au bout de quelques heures, toute la chaux s'est séparée à l'état de sulfate de chaux, que l'on jette sur un filtre, et que l'on a soin de laver avec de l'alcool étendu d'un volume égal d'eau. Ordinairement, il s'est en même temps séparé un peu de sulfate de magnésie; on dissout alors dans l'eau le mélange des deux sels et, dans la dissolution, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

Comme la méthode par laquelle on sépare la chaux de la magnésie au moyen de l'acide oxalique, a été éprouvée bonne dans la plupart des cas, c'est seulement dans certains cas qu'il est convenable d'employer l'une ou l'autre des méthodes de séparation que nous allons indiquer.

Lorsque les deux bases que l'on doit séparer sont à l'état de sulfates ou de carbonates, on peut quelquefois employer avec avantage le mode de séparation suivant : On sursature avec précaution les deux carbonates par l'acide sulfurique étendu, on évapore le tout jusqu'à siccité et on calcine légèrement la masse desséchée dans un creuset de platine taré pour chasser complètement l'excès d'acide sulfurique. Si, outre la chaux et la magnésie, il n'y a dans la dissolution aucune partie constituante fixe et si ces deux bases sont combinées avec des acides qui puissent être séparés par l'acide sulfurique, on évapore la liqueur jusqu'à siccité, on calcine la masse desséchée pour en chasser, par volatilisation, les sels ammoniacaux lorsqu'il y en a, on traite le résidu de la calcination par l'acide sulfurique, et on calcine de nouveau, pour chasser l'excès d'acide sulfurique. On pèse la masse calcinée et on la fait digérer avec une dissolution saturée de sulfate de chaux. Cette dissolution ne dissout que le sulfate de magnésie, et laisse, comme résidu insoluble, le sulfate de chaux que l'on doit laver avec une dissolution saturée de sulfate de chaux, jusqu'à ce qu'elle ne paraisse plus enlever de sulfate de magnésie au précipité insoluble. On place le précipité avec le filtre sur une couche épaisse de papier buvard, afin que ce

papier absorbe le plus de liqueur possible. Le sulfate de chaux qui reste comme résidu, est calciné et pesé : par la différence de poids, on trouve alors la quantité de sulfate de magnésie, et, du poids des sulfates, on déduit la quantité des bases terreuses qui y étaient contenues. Cette méthode est plus incertaine que celle indiquée d'abord ; en effet, on ne peut pas savoir le moment où tout le sulfate de magnésie est enlevé par le lavage : en outre, le filtre sur lequel on a jeté le sulfate de chaux pour le laver, reste imprégné de la dissolution de sulfate de chaux qui a servi à opérer le lavage, ce qui doit nécessairement augmenter un peu son poids. Cette méthode ne peut, par suite, être employée que rarement (Phillips et Cooper).

Une troisième méthode, dont on se sert aussi pour séparer la magnésie de la chaux, est la suivante ; On dissout les deux bases dans un acide, de préférence dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide sulfurique à la dissolution acide, et on additionne le tout d'alcool, en ayant soin cependant d'en employer une quantité assez faible pour qu'il ne puisse pas se précipiter de sulfate de magnésie. Le sulfate de chaux, ainsi précipité, qui est insoluble dans l'alcool, est lavé avec de l'alcool étendu, qui ne peut pas précipiter le sulfate de magnésie, mais qui ne peut pas non plus dissoudre le sulfate de chaux. La liqueur, filtrée et séparée ainsi du sulfate de chaux, est chauffée pendant quelque temps à une température peu élevée, afin d'en volatiliser l'alcool, et la magnésie en est ensuite précipitée. Si la liqueur, qui contenait les deux bases terreuses, était très étendue, il faut la concentrer un peu par évaporation. La liqueur ne doit, du reste, après que l'on a ajouté l'acide sulfurique, contenir, outre le sulfate de chaux, aucune autre substance qui soit insoluble dans l'alcool étendu. Cette méthode qui, si l'on n'opère pas avec précaution, peut donner des résultats très inexacts, doit surtout être employée lorsque les deux bases terreuses à séparer sont combinées avec l'acide phosphorique, ou lorsqu'il y a de l'acide phosphorique dans la liqueur, dans laquelle elles sont dissoutes. Dans ce cas, après la séparation du sulfate de chaux et l'expulsion de l'alcool, la magnésie peut être précipitée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien basique, par la sursaturation de la dissolution au moyen de l'ammoniaque. — Mais, ainsi que je l'ai déjà indiqué, on doit également employer cette méthode lorsque la quantité de chaux est très peu considérable par rapport à celle de la magnésie.

Dans une autre méthode, on évapore à siccité la dissolution chlorhydrique des deux bases terreuses, et on chauffe le résidu de la dessiccation dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On ajoute peu à peu de petites quantités de chlorate de potasse, et on calcine jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de trace de gaz chlore. On traite par l'eau la masse qui reste comme résidu : l'eau dissout le chlorure de calcium et laisse la magnésie sous forme de résidu insoluble (Doeherein er).

D'après *L. Thompson*, on peut chauffer les deux oxydes terreux à l'état de carbonates dans un tube de verre, dans lequel on fait passer un courant de gaz chlore. On obtient ainsi du chlorure de calcium et de la magnésie, que l'on peut séparer l'un de l'autre au moyen de l'eau.

Séparation de la magnésie et de la strontiane.

On opère la séparation de la magnésie et de la strontiane en ajoutant de l'acide sulfurique à la dissolution, et en additionnant le tout d'une quantité d'alcool assez grande pour que le sulfate de strontiane soit complètement précipité : on filtre la liqueur pour en séparer le sulfate de strontiane ; on lave ce sulfate de strontiane avec de l'alcool étendu, on évapore très légèrement pour chasser l'alcool par volatilisation, et on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en y ajoutant du phosphate de soude et de l'ammoniaque.

Séparation de la magnésie et de la baryte.

La séparation de la magnésie et de la baryte présente encore moins de difficulté. On précipite la baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu, on filtre et on précipite, dans la liqueur filtrée, la magnésie au moyen du phosphate de soude et de l'ammoniaque. Le sulfate de baryte doit être lavé soigneusement avec de l'eau chaude, parce que, sans cela, il pourrait contenir un peu de sulfate de magnésie, dont il retient avec beaucoup de force une petite trace.

Séparation de la magnésie, de la strontiane et de la baryte.

Pour séparer la magnésie de la strontiane et de la baryte, on opère comme nous venons d'indiquer qu'il fallait opérer pour séparer la magnésie de la strontiane seule, en employant l'acide sulfurique et l'alcool pour opérer la précipitation des oxydes alcalino-terreux.

Séparation de la magnésie et des trois oxydes alcalino-terreux.

On peut séparer de la magnésie les trois oxydes alcalino-terreux de la même manière que l'on a séparé la magnésie de la strontiane et de la baryte. Les sulfates alcalino-terreux sont ensuite séparés l'un de l'autre par la méthode qui a été indiquée page 40.

Cependant on opère souvent cette séparation au moyen du carbonate d'ammoniaque : ce mode de séparation, qui peut être employé avec avantage dans les analyses qualitatives, est du reste moins convenable à employer dans les analyses quantitatives. La dissolution doit être employée à l'état étendu : si elle ne contient pas une grande quantité d'acide chlorhydrique libre, on y ajoute du chlorure d'ammonium, et on sature par l'ammoniaque, ce qui ne doit pas produire de précipité de magnésie, lorsque la solution contient une quantité suffisante de chlorure d'ammo-

nium. On ajoute du carbonate d'ammoniaque qui précipite les oxydes alcalino-terreux, mais qui ne précipite pas la magnésie. On laisse reposer le tout pendant quelque temps (un peu plus d'une heure seulement), mais non pendant un espace de temps trop prolongé, et on filtre. Les carbonates alcalino-terreux sont ensuite lavés avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de carbonate d'ammoniaque.

Ce mode de séparation présente cet inconvénient que, si l'on opère la précipitation au moyen d'un carbonate d'ammoniaque qui est neutre, ou bien ammoniacal, comme l'est celui que l'on obtient en ajoutant à une dissolution rendue ammoniacale une dissolution de sesqui-carbonate d'ammoniaque du commerce, il peut se précipiter un peu de magnésie, surtout lorsque la dissolution est concentrée et lorsque le contact est prolongé. Mais si la précipitation des oxydes alcalino-terreux a été opérée au moyen du sesqui-carbonate d'ammoniaque, ou au moyen du bicarbonate d'ammoniaque, il nese précipite pas de magnésie : une petite quantité des carbonates alcalino-terreux peut au contraire être dissoute. Il vaut donc mieux opérer d'abord la séparation des oxydes alcalino-terreux au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool, rendre ensuite la dissolution ammoniacale, et ajouter de l'acide oxalique pour précipiter le reste de la chaux. La magnésie reste alors complètement dissoute.

Séparation de la magnésie et des oxydes alcalins.

La séparation de la magnésie et des oxydes alcalins, qui présentait souvent autrefois des difficultés, peut être opérée actuellement avec facilité et avec certitude. Si la dissolution dans laquelle les bases sont contenues, est étendue, on doit l'évaporer pour la réduire à un volume aussi petit que possible ; on ajoute une dissolution de carbonate neutre d'ammoniaque, et on opère, comme cela a été décrit page 47, pour la précipitation de la magnésie. La liqueur, filtrée et séparée ainsi du carbonate ammoniaco-magnésien, contient les oxydes alcalins que l'on peut obtenir d'une manière très simple en évaporant cette liqueur et en calcinant légèrement le résidu de l'évaporation. Comme cette liqueur contient une grande quantité de carbonate d'ammoniaque, on doit, pour éviter les projections que pourraient produire les soubresauts de la masse, évaporer à une température très peu élevée, et avoir soin de recouvrir la capsule d'un verre de montre ; plus tard, lorsque la plus grande partie du carbonate d'ammoniaque s'est volatilisée, on peut continuer l'évaporation au bain-marie. On obtient ainsi les oxydes alcalins à l'état de combinaisons avec l'acide avec lequel ils étaient déjà combinés dans la dissolution lorsque cet acide appartient à la catégorie des acides forts : on obtient notamment les oxydes alcalins à l'état de sulfates et à l'état de chlorures lorsqu'ils étaient contenus à cet état dans la dissolution. Si les oxydes alcalins étaient contenus à l'état de sulfates dans la dissolution, et si cette dissolution contenait en même temps du chlorure d'ammonium, les sulfates alcalins

sont, pendant la calcination du résidu desséché, transformés partiellement, ou même entièrement, en chlorures.

Il se présente une petite différence entre les sels de potasse et les sels de soude, sous le rapport de leur manière de se comporter à l'égard du carbonate ammoniaco-magnésien. Tandis que le précipité lavé ne contient aucune trace de sel de soude, il contient une très petite quantité de sel de potasse et ce sel de potasse est du carbonate de potasse. Lorsque, par suite, on a transformé par la calcination le carbonate ammoniaco-magnésien en magnésie pure, cette magnésie, traitée par l'eau chaude, abandonne à cette dernière un peu de carbonate de potasse. Cela est certainement un inconvénient, mais si, dans le creuset de platine même dans lequel la magnésie a été calcinée, on la traite par l'eau chaude, on peut, sans qu'il se produise mécaniquement aucune perte, décanter l'eau et séparer la magnésie de la petite quantité de carbonate de potasse, sans avoir besoin de filtrer. On dessèche la magnésie, on la calcine de nouveau et on en détermine le poids. L'eau par laquelle on a traité la magnésie, et qui contient la petite quantité de carbonate de potasse, est ajoutée à celle que l'on a séparée du carbonate ammoniaco-magnésien par filtration.

Comme la potasse et la soude, la lithine peut aussi être séparée de la magnésie au moyen du carbonate neutre d'ammoniaque, ce qui est d'autant plus important à considérer que, par d'autres méthodes de séparation, la lithine est bien plus difficile à séparer de la magnésie que les deux autres oxydes alcalins. Dans la séparation de la lithine et de la magnésie, le carbonate ammoniaco-magnésien retient également un peu de lithine à l'état de carbonate. Après la calcination, on peut cependant séparer cette petite quantité de lithine au moyen de l'eau chaude, comme on l'a indiqué pour la petite quantité de carbonate de potasse que retenait la magnésie dans le cas correspondant; on ajoute cette eau à la liqueur que l'on a séparée du précipité par filtration (Gr. v. Schaffgotsch).

Si la dissolution contient une très grande quantité de sels ammoniacaux, il est convenable de l'évaporer d'abord jusqu'à siccité et de calciner le résidu de la dessiccation pour chasser la totalité, ou du moins la plus grande partie des sels ammoniacaux. On doit, du reste, après avoir ajouté le carbonate d'ammoniaque, laisser reposer la dissolution pendant très longtemps, et on a besoin, pour opérer le lavage, d'employer une très grande quantité de dissolution de carbonate d'ammoniaque.

La méthode que nous venons d'indiquer pour séparer la magnésie des oxydes alcalins, est, de toutes les méthodes, celle que l'on doit préconiser de préférence. Il n'y a que lorsque la dissolution contient de l'acide phosphorique et de l'acide arsénique, que l'on ne doit pas en recommander l'emploi, parce qu'une portion de ces acides se précipite alors avec la magnésie. Plus tard, lorsqu'il sera question de la détermination quantitative des acides phosphorique et arsénique, il sera encore question de la séparation de la magnésie et des oxydes alcalins.

La méthode dont on se servait presque généralement autrefois pour séparer la magnésie des oxydes alcalins, était plus compliquée. Elle était surtout compliquée parce que la magnésie à l'état de sulfate ne peut pas être transformée en chlorure par l'action du chlorure d'ammonium, comme cela arrive au sulfate de potasse et au sulfate de soude. Si les bases sont à l'état de chlorures, la séparation est plus facile. Dans la méthode ancienne, lorsqu'il y a un peu d'acide sulfurique dans la dissolution, on transforme complètement la magnésie et les oxydes alcalins en sulfates. Souvent, cependant, même lorsqu'il n'y a pas d'acide sulfurique, on préfère combiner les bases avec cet acide. Si la dissolution qui contient les oxydes alcalins et la magnésie, ne contient pas d'acide sulfurique, mais si elle contient des sels ammoniacaux, on l'évapore jusqu'à siccité, on calcine jusqu'à ce que les sels ammoniacaux soient chassés, et on traite par l'acide sulfurique la masse calcinée. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur avant de séparer les sels ammoniacaux, il se forme beaucoup trop de sulfate d'ammoniaque, dont la séparation par la calcination détermine presque toujours une perte dans la masse qui reste comme résidu de cette calcination. Les sulfates alcalins et le sulfate de magnésie ainsi obtenus sont légèrement calcinés, afin d'opérer la volatilisation de l'acide sulfurique en excès. Pour transformer complètement les bisulfates alcalins en sulfates alcalins neutres, on traite la masse par un peu de carbonate d'ammoniaque, d'après la méthode qui a été indiquée page 3.

Les sulfates alcalins neutres et le sulfate de magnésie neutre sont pesés et dissous dans l'eau; on ajoute à la dissolution une dissolution d'acétate de baryte, qui doit être complètement exempte de chlorure de baryum, jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit précipité à l'état de sulfate de baryte. On chauffe le tout, on jette le sulfate de baryte sur un filtre, on évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée et on calcine dans une capsule de platine la masse desséchée. Les acétates se transforment ainsi en carbonates, et le carbonate de magnésie perd son acide carbonique, entièrement ou partiellement, suivant que l'on a calciné fortement ou légèrement. On verse de l'eau chaude sur la masse calcinée: les carbonates alcalins se dissolvent seuls ainsi, tandis que le carbonate de baryte et la magnésie restent comme résidu insoluble. On filtre pour séparer du résidu la dissolution des carbonates alcalins et on lave le résidu. Le lavage avec de l'eau chaude ne doit pas être continué trop longtemps, parce que le carbonate de baryte, ainsi que la magnésie, ne sont pas entièrement insolubles dans l'eau. Il est bon d'ajouter à l'eau de lavage une petite quantité de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque libre, parce qu'alors le carbonate de baryte résiste mieux à l'action dissolvante de l'eau de lavage. On chauffe la dissolution alcaline, on évapore jusqu'à siccité, on calcine le résidu de la dessiccation, on pèse et on transforme les sels alcalins en chlorures ou en sulfates, parce qu'ils peuvent mieux être pesés à cet état.

Le carbonate de baryte et la magnésie qui n'ont pas été dissous par

l'eau et qui sont restés comme résidu, sont traités à chaud par l'acide chlorhydrique qui les dissout : dans cette dissolution, on précipite la baryte par l'acide sulfurique ; après avoir chauffé, on filtre pour séparer le sulfate de baryte, et on évapore la liqueur jusqu'à siccité. La masse desséchée ainsi obtenue est ensuite calcinée et pesée ; elle est seulement formée de sulfate de magnésie. Si l'on ajoute le poids des oxydes alcalins à l'état de sulfates à celui du sulfate de magnésie, la somme de ces deux poids doit s'accorder avec le poids que l'on a obtenu avant la séparation des deux bases.

On ne doit pas ajouter directement de l'acide sulfurique au résidu insoluble composé de carbonate de baryte et de magnésie : en effet, même lorsqu'on emploie l'acide à l'état étendu, les deux bases terreuses ne sont transformées que difficilement en sulfates. Il est par suite nécessaire de les dissoudre préalablement dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on emploie cette méthode, ce qui présente surtout des difficultés, c'est la filtration du sulfate de baryte qui a été précipité par l'action de l'acétate de baryte sur la dissolution des sulfates. Lorsqu'on jette le tout sur un filtre, la liqueur a une grande tendance à passer à l'état laiteux au travers du filtre ; on ne peut pas l'empêcher, ou du moins on ne peut l'empêcher que difficilement, en chauffant le tout pendant quelque temps et en ajoutant de l'acide acétique libre.

Au lieu d'acétate de baryte, on peut employer une dissolution d'hydrate de baryte (eau de baryte) pour précipiter l'acide sulfurique contenu dans les sulfates. La magnésie est ainsi précipitée à l'état d'hydrate en même temps que le sulfate de baryte, tandis que les oxydes alcalins restent dissous à l'état d'hydrates. On lave le précipité avec de l'eau chaude, et on traite par l'acide chlorhydrique : le sulfate de baryte reste à l'état insoluble, tandis que la magnésie se dissout. On ajoute de l'acide sulfurique étendu pour précipiter la petite quantité de baryte qui s'est dissoute, et qui, pendant la précipitation et la filtration du précipité, pourrait se séparer par suite de la transformation de l'eau de baryte en excès en carbonate de baryte. Après la filtration, on obtient, par l'évaporation de la liqueur, la magnésie à l'état de sulfate. — Les dissolutions des hydrates d'oxydes alcalins doivent être sursaturées par l'acide sulfurique étendu : après avoir filtré pour séparer le précipité de sulfate de baryte, on détermine les oxydes alcalins à l'état de sulfates.

Au lieu d'hydrate de baryte, on emploie avec le même succès le sulfure de baryum. Une dissolution de sulfure de baryum précipite la magnésie à l'état d'hydrate, tandis que les oxydes alcalins restent dans la dissolution à l'état de sulfures (J. v. Liebig). On doit, du reste, opérer comme on l'a indiqué pour l'emploi de l'hydrate de baryte.

Lorsque les oxydes alcalins et la magnésie sont à l'état de sulfates, on emploie fréquemment le chlorure de baryum pour en opérer la séparation. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfate de baryte, on précipite le chlorure de baryum en excès à l'état de carbonate de baryte au

moyen du carbonate d'ammoniaque : on filtre et on sépare le chlorure de magnésium des chlorures alcalins par les méthodes qui seront indiquées plus loin. On peut encore opérer d'une autre manière : après avoir ajouté du chlorure de baryum à la dissolution, on filtre, on ajoute de l'acide oxalique à la liqueur filtrée, on évapore le tout et on soumet la masse desséchée à l'action d'une température rouge. Si l'on traite par l'eau, il reste de la magnésie et du carbonate de baryte comme résidu insoluble, tandis que les oxydes alcalins dont une partie est à l'état de chlorure et l'autre partie à l'état de carbonates, sont dissous par l'eau. — Du reste, toutes ces méthodes de séparation doivent être considérées comme bien inférieures à celle qui consiste à séparer les oxydes alcalins au moyen du carbonate d'ammoniaque.

On a essayé aussi de séparer la magnésie des oxydes alcalins, lorsqu'ils sont à l'état de sulfates, par une autre méthode. On expose la substance à analyser pendant environ dix minutes à une température rouge-blanc, après l'avoir préalablement placée dans un creuset de platine ; de cette manière, la magnésie se sépare de l'acide sulfurique avec lequel elle était combinée et devient insoluble dans l'eau, tandis que les sulfates alcalins ne sont pas décomposés. Cette méthode ne peut être employée, du reste, tout au plus que dans des analyses qualitatives (ANALYSE QUALITATIVE, page 903), mais elle n'est pas convenable pour des analyses quantitatives.

Si, dans la dissolution, les bases, magnésie et oxydes alcalins, sont combinées avec d'autres acides que l'acide sulfurique, on peut se servir également de l'eau de baryte ou du sulfure de baryum pour les séparer. Dans tous les cas, la magnésie est précipitée à l'état d'hydrate de magnésie et les oxydes alcalins restent en dissolution à l'état d'hydrates ou à l'état de sulfures. — La présence des sels ammoniacaux est nuisible, parce qu'ils pourraient maintenir la magnésie en dissolution. On doit, lorsqu'il y a des sels ammoniacaux, faire bouillir la liqueur jusqu'à ce que les sels ammoniacaux soient décomposés par l'excès d'eau de baryte ou de sulfure de baryum, et jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque libre. Dans ce cas, l'eau de baryte doit être préférée au sulfure de baryum ; l'eau de baryte doit du reste, dans tous les cas, être employée de préférence ; en effet le sulfure de baryum a un grand inconvénient, c'est que, lorsqu'on le décompose par les acides, il donne naissance à un dégagement d'hydrogène sulfuré qui est désagréable.

Au lieu d'eau de baryte, on peut encore employer un lait de chaux pur préparé avec de la chaux qui a été obtenue par la calcination du marbre de Carrare. Par l'action du lait de chaux, la magnésie est également précipitée à l'état d'hydrate de magnésie, tandis que les oxydes alcalins restent dissous à l'état d'hydrates. Ce mode de séparation peut aussi donner de bons résultats ; mais il présente, comme la méthode de séparation au moyen de l'eau de baryte et du sulfure de baryum, l'inconvénient que, lorsqu'on lave le précipité avec de l'eau chaude, on ne peut pas savoir facilement le moment où on doit cesser le lavage. — On dissout le pré-

cipité dans l'acide chlorhydrique et, dans la dissolution, on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, après avoir préalablement séparé la chaux au moyen de l'acide oxalique (page 48). La dissolution des hydrates alcalins est ensuite sursaturée par l'acide chlorhydrique; dans la dissolution, on sépare la chaux et on détermine les oxydes alcalins (page 40).

Du reste, on doit observer que toutes les méthodes dans lesquelles on opère la séparation des bases à l'état de carbonates, sont meilleures pour séparer la potasse et la soude de la magnésie que pour séparer la lithine de la magnésie; en effet, le carbonate de lithine est très peu soluble dans l'eau.

La séparation des oxydes alcalins fixes et de la magnésie ne présente que peu de difficultés lorsque les bases sont combinées à l'acide nitrique. Après avoir mélangé les nitrates avec un peu d'acide oxalique libre, on les chauffe, ce qui peut être opéré sans inconvénient dans un creuset de platine. On soumet d'abord le mélange à l'action d'une température peu élevée, puis on élève la température jusqu'au rouge pour décomposer l'acide oxalique. On traite le résidu par l'eau chaude qui dissout les oxydes alcalins à l'état de carbonates et qui laisse la magnésie comme résidu insoluble. Les carbonates alcalins peuvent ensuite être traités par l'acide chlorhydrique ou par le chlorure d'ammonium qui les transforment en chlorures; on les détermine alors à cet état.

Même lorsque les oxydes alcalins et la magnésie sont combinés avec un acide organique, autre que l'acide oxalique, la séparation ne présente que peu de difficultés; en effet, par la calcination, les oxydes alcalins passent à l'état de carbonates et peuvent alors, par l'action de l'eau, être séparés de la magnésie. Si, par la décomposition de l'acide carbonique, il s'est formé une trop grande quantité de charbon libre, le meilleur moyen de le décomposer est de traiter le tout avec précaution par le nitrate d'ammoniaque (page 6).

Si les oxydes alcalins et la magnésie se trouvent dans une liqueur à l'état de chlorures, on doit, pour les séparer, évaporer le tout à siccité et calciner le résidu de l'évaporation; par l'action de son eau de cristallisation, la plus grande partie du chlorure de magnesium est transformée en magnésie avec dégagement d'acide chlorhydrique. En traitant ensuite par l'eau chaude, on sépare le chlorure alcalin de la magnésie.

Cette méthode peut souvent être employée avec avantage dans les analyses qualitatives; mais elle donne dans les analyses quantitatives des résultats inexacts, parce que, même après une calcination prolongée, une portion assez considérable du chlorure de magnesium reste sans être décomposée et se dissout dans l'eau en même temps que les chlorures alcalins. C'est ce qui a lieu également lorsqu'on traite par l'alcool concentré le mélange salin après qu'il a été fortement calciné; l'alcool dissout le chlorure de magnesium non décomposé comme l'aurait fait l'eau, et la magnésie reste comme résidu à l'état insoluble.

Si, cependant, on ajoute de l'acide oxalique pur au mélange du chlorure de magnésium avec les chlorures alcalins, si, après avoir agité le tout avec une très petite quantité d'eau, on dessèche avec précaution, si on chauffe d'abord légèrement et si on calcine, ce que l'on peut opérer dans une petite capsule de platine ou dans un petit creuset de platine, le chlorure de magnésium est d'abord complètement transformé en oxalate, puis en carbonate de magnésie, et enfin il reste de la magnésie pure comme résidu de la calcination, tandis que les chlorures alcalins sont en partie transformés en carbonates et restent en partie à l'état de chlorures non décomposés; on peut alors les séparer de la magnésie au moyen de l'eau chaude. Après avoir filtré la dissolution qui contient les oxydes alcalins, on y ajoute avec précaution un peu d'acide chlorhydrique pour transformer complètement les oxydes alcalins en chlorures et les déterminer à cet état (Mitscherlich); on peut aussi, au lieu d'ajouter de l'acide chlorhydrique à la liqueur filtrée, l'évaporer jusqu'à siccité, ajouter au résidu de l'évaporation un peu de chlorure d'ammonium et calciner le tout.

Il est cependant préférable de faire digérer le chlorure de magnésium et les chlorures alcalins avec de l'acide nitrique dont on doit ajouter de nouvelles quantités tant que, après chaque nouvelle addition d'acide, la liqueur se colore en jaune et blanchit le papier de tournesol. Les chlorures se transforment ainsi en nitrates que l'on décompose par la méthode indiquée en les mélangeant avec de l'acide oxalique et en calcinant le mélange; la magnésie est ainsi séparée des carbonates alcalins (Wurtz).

Une méthode qui est assez bonne et que l'on employait autrefois assez généralement pour opérer la séparation des oxydes alcalins et de la magnésie, avant que la séparation au moyen du carbonate d'ammoniaque fût connue et que l'on peut suivre encore dans quelques cas, mais qui n'est applicable que lorsque les bases sont à l'état de chlorures, est la méthode suivante: On ajoute du bioxyde de mercure à la dissolution concentrée des chlorures et on dessèche le tout; la quantité de bioxyde de mercure que l'on doit ajouter, dépend de la quantité de chlorure de magnésium; on emploie au plus environ trois fois autant de bioxyde de mercure qu'il y a de chlorure; si l'on employait une trop grande quantité de bioxyde de mercure, cela prolongerait inutilement la calcination. Le bioxyde de mercure doit être exempt de tout mélange de parties constituantes fixes; il peut cependant contenir un peu d'acide nitrique, sans que cela présente aucun inconvénient. Par la calcination, le chlorure de magnésium se transforme en magnésie, et le bioxyde de mercure se transforme en bichlorure de mercure qui se combine avec les chlorures alcalins pour former des chlorures doubles. On chauffe jusqu'à ce que la volatilisation du bichlorure de mercure et celle du bioxyde de mercure en excès se soient opérées; les chlorures alcalins restent alors comme résidu, mélangés avec la magnésie à l'état de magnésie pure que l'on peut séparer au moyen de l'eau chaude. — Cette méthode peut être modifiée de la manière suivante: après avoir

ajouté à la liqueur du bioxyde de mercure et avoir évaporé le tout jusqu'à siccité, on traite la masse par l'eau dans laquelle se dissolvent les sels doubles formés par la combinaison des chlorures alcalins et du bichlorure de mercure, on évapore la dissolution jusqu'à siccité et on calcine le résidu jusqu'à la volatilisation du bichlorure de mercure. On obtient la magnésie en calcinant le résidu insoluble du traitement par l'eau et en séparant ainsi par volatilisation le bioxyde de mercure en excès. — Le moyen indiqué d'abord est cependant le plus court et doit, par suite, être préféré. On comprend bien du reste que la volatilisation du bichlorure de mercure et du bioxyde de mercure ne doit être opérée que sous le manteau d'une cheminée d'un bon tirage (Berzelius).

Si la dissolution des chlorures contient des sels ammoniacaux, et notamment du chlorure d'ammonium, on doit l'évaporer à siccité et calciner le résidu pour chasser les sels ammoniacaux.

On a encore proposé d'opérer la séparation de la magnésie et des oxydes alcalins par une méthode dont je dois faire mention ici, quoiqu'elle ne puisse être employée avec avantage que dans des cas très rares. Elle consiste à précipiter de la dissolution la magnésie au moyen de l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. L'arséniate ammoniaco-magnésien, comme le phosphate ammoniaco-magnésien, ne doit pas être lavé avec de l'eau pure, mais il doit être lavé avec de l'eau à laquelle on a ajouté un quart de son volume de liqueur ammoniacale, parce que ce sel est insoluble dans la liqueur ainsi obtenue. Si, dans le précipité, on veut déterminer la magnésie, on ne doit pas le calciner, mais on doit opérer comme cela sera expliqué plus tard avec détail (lorsqu'on s'occupera du dosage de l'arsenic à l'article ARSENIC.) Après avoir filtré la liqueur et l'avoir séparée ainsi du précipité, on la mélange avec du chlorure d'ammonium et on la calcine dans un creuset de porcelaine. Les oxydes alcalins sont transformés en chlorures tandis que tout l'acide arsénique se volatilise (v. Hauer).

Séparation de la magnésie, des oxydes alcalino-terreux et des oxydes alcalins.

On est dans l'habitude d'opérer cette séparation de la manière suivante: On précipite d'abord, dans la dissolution, les oxydes alcalino-terreux au moyen du carbonate d'ammoniaque et on sépare ensuite la magnésie des oxydes alcalins au moyen d'une des méthodes que nous venons de décrire. Mais on a déjà indiqué (page 51) que ce moyen de séparer la magnésie des oxydes alcalino-terreux ne donne pas des résultats exacts. Il vaut mieux précipiter d'abord les oxydes alcalino-terreux par l'acide sulfurique étendu (avec addition d'alcool lorsque, outre la baryte, il y a en même temps de la strontiane) et séparer le reste de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque après avoir préalablement saturé la dissolution par l'ammoniaque. Dans la dissolution filtrée, on sépare la magnésie des oxydes alcalins, de préférence au moyen du carbonate neutre d'ammoniaque,

par la méthode qui a été décrite page 52, après avoir préalablement évaporé la liqueur et l'avoir ainsi concentrée autant que possible.

VIII. — ALUMINIUM.

DOSAGE DE L'ALUMINIUM ET DE L'ALUMINE.

Le meilleur réactif pour précipiter l'alumine de ses dissolutions est le sulfure d'ammonium. Le sulfure d'ammonium précipite complètement l'alumine, même lorsque la dissolution est très étendue et lorsqu'elle ne contient pas de sels ammoniacaux ; en même temps que la précipitation s'opère, il se produit un dégagement de gaz hydrogène sulfuré libre (Malaguti et Durocher).

Si la dissolution dans laquelle on veut précipiter l'alumine au moyen du sulfure d'ammonium, est acide, il est nécessaire de la neutraliser préalablement par l'ammoniaque. On doit cependant se garder d'ajouter un excès d'ammoniaque et il faut en ajouter seulement assez pour que la dissolution ne reste encore acide qu'à un très faible degré. Le sulfure d'ammonium que l'on emploie, doit en outre être parfaitement saturé d'hydrogène sulfuré et ne doit pas avoir été préparé depuis longtemps.

Dans un très grand nombre de cas, on est obligé de précipiter l'alumine par l'ammoniaque pure. Il faut alors observer les précautions suivantes. Si la dissolution d'alumine ne contient aucun acide libre, si elle est très étendue, si elle ne contient pas de sels ammoniacaux et si, pour opérer la précipitation, on a employé un excès considérable d'ammoniaque, il peut rester en dissolution une quantité assez considérable d'alumine, en sorte que l'erreur que l'on commet dans cette détermination peut être assez forte. Plus le volume de la liqueur est petit, plus cette liqueur contient de sels ammoniacaux, et plus l'excès d'ammoniaque ajouté est faible, plus la précipitation de l'alumine est complète.

Si, par suite de l'excès de l'ammoniaque, il s'est dissous un peu d'alumine, on sépare cette dernière en chauffant la liqueur pendant quelque temps et en volatilissant l'excès d'ammoniaque. Lorsqu'on a précipité l'alumine par l'ammoniaque, on doit par conséquent laisser reposer le tout pendant quelque temps dans un endroit modérément chaud afin que l'excès d'ammoniaque puisse se volatiliser.

Même en l'absence des sels ammoniacaux, l'alumine peut souvent, mais non dans tous les cas, être précipitée entièrement par l'ammoniaque, lorsque la liqueur est tenue à l'abri du contact de l'air ou lorsqu'on laisse le tout reposer pendant quelque temps. L'alumine qui était dissoute, se dépose au bout de plusieurs semaines ; mais elle présente alors un état d'agrégation sous lequel elle est très peu soluble dans les acides.

On emploie aussi la dissolution de carbonate d'ammoniaque pour opérer

la précipitation de l'alumine et, dans la plupart des cas, l'alumine est précipitée par ce réactif plus complètement que par l'ammoniaque pure, mais moins complètement que par le sulfure d'ammonium. Lorsque les dissolutions dans lesquelles on opère la précipitation de l'alumine par le carbonate d'ammoniaque, sont neutres, il se produit une forte effervescence. Si la dissolution dans laquelle on doit opérer la précipitation, contient une grande quantité d'acide libre, on doit la neutraliser par l'ammoniaque pure, avant d'en précipiter l'alumine au moyen du carbonate d'ammoniaque. — Dans la précipitation de l'alumine par le carbonate d'ammoniaque, il est également bon de laisser reposer le tout pendant quelque temps dans un endroit modérément chaud, afin que l'excès du précipitant se volatilise et que, par suite, l'alumine se précipite complètement.

L'alumine précipitée ne peut être lavée que difficilement et exige un lavage prolongé que l'on doit opérer de préférence avec de l'eau chaude. On diminue cependant considérablement le temps nécessaire pour opérer le lavage lorsque, après avoir jeté l'alumine sur un filtre et l'avoir lavée un petit nombre de fois seulement avec de l'eau chaude, on la dessèche en la laissant sur le filtre, sans cependant en opérer la dessiccation complète, et seulement assez pour que, lorsqu'on la comprime contre le filtre sec, elle puisse encore l'humecter. Lorsqu'on la lave ensuite sur le filtre avec de l'eau chaude, on arrive rapidement à ce que le lavage soit complet. Mais si l'on a desséché l'alumine trop fortement, de manière qu'elle prenne un aspect corné, le lavage au moyen de l'eau redevient plus difficile; elle surnage alors au-dessus de l'eau et ne peut être pénétrée par l'eau qu'à l'aide d'un contact très prolongé (G. v. Schaffgotsch). — Par la dessiccation, le précipité se contracte beaucoup. Il faut qu'il soit bien desséché avant que l'on en opère la calcination. La calcination doit être opérée d'abord avec précaution, parce que, quelquefois, l'alumine desséchée décrépité lorsqu'on la calcine, ce qui pourrait produire une perte. Il faut cependant calciner fortement, parce que l'alumine ne peut perdre complètement l'eau qu'elle contient que par l'action d'une chaleur intense. Si l'on calcine au-dessus d'une lampe dans un creuset de platine des quantités considérables d'alumine, il est difficile d'en déterminer le poids, parce que, pendant la pesée, l'alumine absorbe des quantités considérables d'humidité. Mais plus la température à laquelle l'alumine a été soumise est élevée et plus la calcination a été prolongée, moins l'alumine a de tendance à absorber l'eau.

Le carbonate de potasse ou le carbonate de soude ne conviennent pas du tout pour opérer la précipitation de l'alumine. Tous les deux précipitent assez complètement l'alumine à la température ordinaire, mais seulement lorsqu'on n'a pas ajouté une quantité trop grande du précipitant; il est cependant excessivement difficile et même presque impossible de séparer de l'alumine par le lavage les dernières traces de potasse ou de soude, en sorte que, lorsqu'on pèse ensuite l'alumine, on obtient un poids

un peu plus fort que celui que l'on devrait réellement obtenir. Si l'on a été obligé de précipiter l'alumine par le carbonate de potasse ou le carbonate de soude, on doit, dans les analyses quantitatives exactes, dissoudre de nouveau dans un acide comme l'acide chlorhydrique par exemple, l'alumine que l'on a ainsi précipitée et que l'on a ensuite jetée sur un filtre, neutraliser la dissolution par l'ammoniaque et en précipiter de nouveau l'alumine au moyen du sulfure d'ammonium. — L'alumine est soluble en quantités considérables dans les dissolutions très concentrées de carbonate de potasse et de carbonate de soude lorsqu'elles sont bouillantes.

L'alumine peut, au contraire, être très bien précipitée de ses dissolutions au moyen des dissolutions de bicarbonate de potasse et de bicarbonate de soude, et on se sert souvent des dissolutions de bicarbonate de potasse et de bicarbonate de soude pour séparer l'alumine des autres bases qui ne sont pas précipitées par ces réactifs.

Si, dans une liqueur dans laquelle il n'y a aucune autre base, l'alumine est combinée avec un acide qui puisse être volatilisé par l'action d'une température élevée, on peut très bien déterminer la quantité d'alumine en évaporant le tout jusqu'à siccité et en soumettant à l'action d'une température rouge la masse desséchée. Il reste alors de l'alumine pure comme résidu. C'est ce qui arrive notamment lorsque l'alumine est combinée avec l'acide sulfurique. Le sulfate d'alumine perd complètement son acide sulfurique lorsqu'on le maintient à une température rouge pendant moins d'un quart d'heure. Si l'on calcine une seconde fois, le poids du résidu de cette nouvelle calcination reste le même que celui de la première. Il n'est pas nécessaire d'ajouter un petit morceau de carbonate d'ammoniaque pour chasser plus facilement l'acide sulfurique ; mais si l'alumine contient seulement une très petite quantité d'oxyde alcalin fixe, on ne peut plus chasser l'acide sulfurique, même en soumettant le tout à une température rouge intense, ni même à une température rouge-blanc longtemps prolongée. Mais si on traite alors par l'eau l'alumine fortement calcinée, cette eau enlève facilement le sulfate alcalin et il reste comme résidu de l'alumine complètement pure. Si, cependant, on a maintenu le tout pendant très longtemps à une température rouge-blanc, l'acide sulfurique est enfin chassé, et il se forme un aluminat alcalin qui est soluble dans l'eau.

Si la liqueur qui contient ainsi du sulfate d'alumine et dont on veut doser l'alumine par la méthode que nous venons d'indiquer, contient en même temps du chlorure d'ammonium, on ne peut pas en déterminer l'alumine par la calcination sans éprouver de grandes pertes. Lorsqu'on veut séparer le chlorure d'ammonium de la masse évaporée à siccité, il se volatilise, en même temps que le chlorure d'ammonium, beaucoup d'alumine à l'état de chlorure d'aluminium et, s'il y avait une très grande quantité de chlorure d'ammonium, la plus grande partie ou même la totalité de l'alumine pourrait être volatilisée pendant la calcination de la masse évaporée.

Lorsqu'une dissolution chlorhydrique d'alumine ne contient pas de sels ammoniacaux, on peut, en l'évaporant et en calcinant la masse évaporée, obtenir la totalité de l'alumine.

On rencontre dans la nature l'alumine sous forme de corindon (saphir, rubis), à un état de densité tel qu'elle ne peut presque pas être attaquée alors par les acides; même après avoir été fondue avec du carbonate de potasse ou du carbonate de soude, cette alumine ne devient pas soluble dans les acides. L'alumine calcinée que l'on obtient dans les analyses, présente souvent la même densité; cette alumine se dissout d'autant plus difficilement dans les acides qu'elle a été calcinée plus longtemps et plus fortement. Si cependant on la fait fondre avec du bisulfate de potasse dans un creuset de platine spacieux, elle peut devenir ainsi complètement et facilement soluble. Le corindon, même lorsqu'il est réduit en poudre fine, n'est attaqué que difficilement et incomplètement par l'action de l'acide sulfurique, bien que l'on ait soin de chauffer le tout; mais si on traite l'alumine calcinée par l'acide sulfurique concentré à une température assez forte pour que l'acide sulfurique commence à se volatiliser, elle se dissout facilement et complètement.

Lorsqu'on veut opérer l'analyse du corindon, la plus grande difficulté consiste à le réduire en poudre fine: en effet, s'il n'est pas en poudre fine, il n'est pas complètement dissous par le bisulfate de potasse. Cette pulvérisation ne peut être opérée qu'au moyen d'un mortier d'acier. On ne doit pas du reste chercher à obtenir une poudre plus fine en humectant la poudre obtenue au moyen du mortier d'acier et en la broyant de nouveau dans un mortier d'agate ou dans un mortier de calcédoine, ou bien sur une plaque d'agate: en effet, à cause de l'excessive dureté de la matière, une certaine quantité d'acide silicique pourrait se séparer du mortier ou de la plaque d'agate et se mélanger avec la poudre; on doit, par suite, faire passer au travers d'un linge très fin la poudre obtenue par l'action du mortier d'acier, et broyer de nouveau dans le mortier d'acier les parcelles les plus grosses qui n'ont pas passé au travers du linge, mais qui sont restées dessus. Comme la matière, à cause de sa dureté, a pu détacher une petite quantité de fer du mortier d'acier, et comme cette petite quantité de fer s'est mélangée avec la poudre, on doit faire digérer cette poudre avec de l'acide chlorhydrique un peu étendu qui dissout le fer. On lave ensuite la poudre et on la dessèche. Après l'avoir pesée, on la porte dans un creuset de platine assez grand, et on y ajoute une quantité de bisulfate de potasse dont le poids doit être à peu près le sextuple du poids de la quantité de corindon à analyser. Il n'est pas nécessaire de mélanger la poudre avec le bisulfate de potasse. Si l'on chauffe avec précaution le tout au-dessus d'une lampe, souvent la masse se boursoufle; si, donc, on dirige son feu sans précaution, et si le sel est très humide, la masse peut passer par-dessus les bords du creuset. On prolonge la fusion jusqu'à ce que la poudre soit complètement dissoute et jusqu'à ce que le tout soit à l'état de fusion tranquille, ce qui a lieu souvent au bout d'un

quart d'heure, lorsque les substances sont bien sèches. — Il est toujours plus sûr de faire fondre d'abord le bisulfate, de placer la poudre sur le sel fondu, et de faire fondre de nouveau le tout jusqu'à ce que la masse ait cessé de se boursoufler et jusqu'à ce qu'elle soit passée à l'état de fusion tranquille : le sel est alors complètement dissous.

Si l'on n'a pas de bisulfate de potasse pur à sa disposition, on place dans le creuset du sulfate neutre de potasse parfaitement pur, on y ajoute une quantité suffisante d'acide sulfurique concentré pur, et on chauffe le tout jusqu'à ce que la masse soit à l'état de fusion tranquille.

Après le refroidissement, on peut facilement enlever du creuset de platine la masse résultant de la fusion du mélange de la poudre et du bisulfate de potasse. On traite cette masse par l'eau dans laquelle elle se dissout complètement. Il ne reste comme résidu insoluble que de légères traces d'acide silicique qui ne se rencontrent du reste que lorsque le minéral a été broyé dans un mortier d'agate. — Dans la dissolution, on précipite l'alumine par la méthode indiquée; mais comme, dans ce cas, l'alumine précipitée pourrait contenir un peu de sulfate de potasse qui la rendrait impure, et qui pourrait en augmenter le poids, on fait bien, au lieu de la laver complètement, ce qui exigerait beaucoup trop de temps, de la dissoudre dans l'acide chlorhydrique pendant qu'elle est encore humide et de la précipiter de nouveau de cette dissolution.

On traite de la même manière l'alumine calcinée lorsqu'on veut en opérer la dissolution. On n'a cependant pas besoin de la réduire en poudre; mais, telle qu'elle est après la calcination, on la place sur le bisulfate de potasse fondu, et on l'y dissout par fusion.

SÉPARATION DE L'ALUMINE.

Séparation de l'alumine et de la magnésie.

Il existe plusieurs méthodes pour séparer l'alumine de la magnésie. Dans l'ancienne méthode que l'on emploie encore actuellement dans la plupart des cas, on opère de la manière suivante : On ajoute à la dissolution des deux bases une quantité de dissolution de chlorure d'ammonium qui soit suffisamment forte pour empêcher la magnésie d'être précipitée par l'ammoniaque et on précipite l'alumine par l'ammoniaque pure, par le carbonate d'ammoniaque ou par le sulfure d'ammonium. Si la dissolution des deux bases est acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium : en effet, par la saturation de l'acide au moyen de l'ammoniaque, il se forme une quantité de sel ammoniacal suffisante pour que la magnésie reste en dissolution lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque.

On jette l'alumine sur un filtre et on la lave. Lorsque l'alumine a été précipitée par l'ammoniaque, il n'est pas nécessaire de la laver complètement; en effet, elle n'est pas encore entièrement pure, mais elle contient une certaine quantité de magnésie. Même lorsque, avant la précipitation,

on ajoute à la liqueur une très grande quantité de chlorure d'ammonium, on ne peut pas, lorsqu'on se sert d'ammoniaque, éviter la précipitation d'une certaine quantité de magnésie qui, par suite de son affinité chimique pour l'alumine, se précipite simultanément avec elle.

Lorsqu'on a calciné le précipité obtenu par l'action de l'ammoniaque, il ne se dissout ordinairement pas complètement dans l'acide chlorhydrique : il reste un résidu insoluble qui est formé de la combinaison de magnésie et d'alumine.

On peut alors traiter par le bisulfate de potasse l'alumine contenant de la magnésie et la dissoudre dans ce sel par fusion ; mais il vaut mieux, pendant qu'elle est encore humide, la traiter par une dissolution d'hydrate de potasse. Au moyen d'une spatule de platine ou d'une spatule de porcelaine, on enlève aussi bien que possible du filtre le précipité encore humide ou à moitié sec, en ayant soin de ne pas déchirer le filtre ; on fait macérer ce dernier avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre la petite portion de précipité que l'on n'a pas pu enlever au moyen de la spatule : on réunit la liqueur acide filtrée avec l'alumine que l'on a enlevée du filtre et qui doit se dissoudre dans la liqueur acide. Après avoir traité ainsi le filtre par l'acide chlorhydrique, on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide. Dans quelques cas, lorsque l'alumine qui était sur le filtre ne s'est pas complètement dissoute dans l'acide, on doit opérer la combustion du filtre.

On ajoute à la dissolution chlorhydrique un excès de dissolution d'hydrate de potasse, et on chauffe le tout dans une capsule de porcelaine ou mieux dans une capsule de platine. L'alumine se dissout dans la dissolution d'hydrate de potasse, tandis que la petite quantité de magnésie qui y est mélangée reste insoluble. La dissolution s'opère même à la température ordinaire, mais il vaut toujours mieux employer la chaleur afin qu'il s'effectue une séparation plus complète. On jette sur un filtre la petite quantité de magnésie et on la lave avec de l'eau chaude ; on la traite ensuite, conjointement avec le filtre, par l'acide chlorhydrique qui la dissout. On lave le filtre et on ajoute l'eau de lavage à la dissolution chlorhydrique qui contient la petite quantité de magnésie qui était mélangée avec l'alumine. On réunit alors la liqueur obtenue avec celle dans laquelle est dissoute la plus grande quantité de la magnésie et que l'on a obtenue au commencement de l'analyse en filtrant la liqueur dans laquelle on a précipité l'alumine par l'action de l'ammoniaque. Le mélange des deux liqueurs contient la totalité de la magnésie : on détermine alors la quantité de la magnésie de la manière qui a été indiquée page 48 lorsqu'on s'est occupé du dosage de la magnésie.

Il ne reste plus à déterminer que la quantité d'alumine qui est dissoute dans la dissolution de potasse. Dans ce but, on ajoute à cette dissolution assez d'acide chlorhydrique pour que l'alumine qui s'est séparée d'abord, soit redissoute par suite de la présence d'un léger excès d'acide. Dans la dissolution chlorhydrique, on précipite l'alumine par l'ammoniaque, ou,

mieux, par le carbonate d'ammoniaque ou par le sulfure d'ammonium. Pour précipiter l'alumine de sa dissolution dans la potasse, on doit préférer la méthode que je viens d'indiquer à une autre que l'on emploie ordinairement et qui consiste à ajouter à la dissolution alcaline de l'alumine une dissolution de chlorure d'ammonium : la potasse est alors transformée en chlorure de potassium : l'alumine se précipite et l'ammoniaque devient libre. Mais, par suite de la grande quantité d'ammoniaque qui devient libre, il peut se faire qu'il reste une petite quantité d'alumine en dissolution ; en outre, il se sépare avec l'alumine un peu de potasse, ce qui pourrait être cause que, dans la détermination de l'alumine, on obtienne un poids un peu trop grand.

Quoique cette méthode soit celle qui est employée le plus fréquemment pour séparer l'alumine de la magnésie, elle est peu convenable. On peut abrégér beaucoup le temps qu'elle exige en faisant bouillir pendant quelque temps, après avoir opéré la précipitation au moyen de l'ammoniaque ou au moyen du carbonate d'ammoniaque, parce que toute l'alumine qui s'était précipitée avec la magnésie, se redissout ainsi. Cette méthode de séparation est presque la même que la méthode que nous indiquerons plus loin (page 67) comme quatrième méthode pour séparer ces deux bases : elle en a tous les avantages, mais elle en présente aussi tous les inconvénients.

Lorsqu'on ajoute du chlorure d'ammonium à une dissolution qui contient de l'alumine et de la magnésie, et dans laquelle il n'y a pas de sels ammoniacaux, et lorsqu'on y précipite l'alumine par le sulfure d'ammonium, on a le grand avantage que, après avoir lavé complètement l'alumine, on l'obtient entièrement exempte de toute trace de magnésie. Cette méthode doit, par conséquent, être toujours employée dans les cas où la présence du sulfure d'ammonium ne présente pas d'inconvénients, ce qui n'a pas toujours lieu.

Une autre méthode par laquelle on peut séparer ces deux bases, consiste à les dissoudre dans un acide, l'acide chlorhydrique par exemple, en ayant soin d'éviter d'ajouter un excès d'acide ; on additionne la dissolution acide ainsi obtenue d'un excès de dissolution d'hydrate de potasse pur et on chauffe le tout ; de cette manière, l'alumine se dissout, tandis que la magnésie reste à l'état insoluble. Malgré le peu de temps qu'elle exige, cette méthode ne doit pas être préférée à la précédente, parce que, s'il y avait une grande quantité de magnésie, l'alumine ne pourrait pas ainsi en être complètement séparée. Lorsque, cependant, de petites quantités de magnésie sont mélangées avec de grandes quantités d'alumine, elle peut être employée.

Une troisième méthode par laquelle on peut séparer l'alumine de la magnésie, consiste à ajouter une dissolution de bicarbonate de potasse ou de soude à la dissolution des deux bases préalablement étendue d'eau. Il se produit une forte effervescence : l'alumine est complètement précipitée et la magnésie reste dissoute. On lave le précipité avec de l'eau froide ; on

le dessèche, on le calcine et on en détermine la quantité. Mais on a déjà indiqué précédemment que, lorsque la précipitation de l'alumine a été opérée au moyen de la potasse, il est plus exact de dissoudre encore une fois dans l'acide chlorhydrique l'alumine ainsi précipitée, et de séparer dans la dissolution l'alumine par l'ammoniaque, par le carbonate d'ammoniaque ou, mieux, par le sulfure d'ammonium. Lorsque, par suite, l'alumine précipitée a été suffisamment lavée, on met le précipité conjointement avec le filtre encore humide dans un verre, on traite le tout par l'acide chlorhydrique, on filtre la dissolution ainsi obtenue, on lave le filtre et on précipite de nouveau l'alumine. L'alumine, précipitée au moyen du bicarbonate de potasse dans une dissolution qui contient de la magnésie, ne contient souvent pas de magnésie, ou n'en contient souvent que des traces excessivement faibles. — On chauffe pendant quelque temps la dissolution de bicarbonate alcalin qui contient la magnésie. Si on la faisait bouillir, il se dégagerait une quantité considérable d'acide carbonique : aussi ne doit-on chauffer d'abord que très faiblement pour que le dégagement d'acide carbonique ne produise pas une effervescence trop forte qui pourrait déterminer une perte. On doit donc chauffer le tout dans un vase assez grand, mais il vaut mieux encore faire bouillir d'abord la dissolution dans un ballon, et, lorsque l'effervescence a cessé, on continue à faire bouillir le tout dans une capsule de platine. La plus grande partie de la magnésie est alors précipitée à l'état de carbonate de magnésie. La petite quantité de magnésie qui n'a pas été précipitée, bien que l'on ait fait bouillir pendant un temps suffisant, est ensuite obtenue, soit en évaporant rapidement la liqueur jusqu'à siccité, soit en traitant cette liqueur par une dissolution de phosphate de soude à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque. — On peut aussi, dans la dissolution, précipiter immédiatement la magnésie par le phosphate de soude avec addition d'ammoniaque.

Une quatrième méthode que l'on peut employer pour séparer l'alumine de la magnésie, consiste à ajouter de l'ammoniaque à la dissolution, à traiter le tout par une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium et à faire bouillir jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer d'odeur d'ammoniaque. On peut alors ajouter de nouveau un peu de chlorure d'ammonium et faire bouillir pour voir s'il se dégage encore ainsi de l'ammoniaque, ce qui n'a lieu que lorsqu'on n'a pas ajouté tout de suite une quantité suffisante de chlorure d'ammonium. L'alumine est complètement précipitée, tandis que la magnésie reste dissoute. Mais l'alumine qui se sépare ainsi, présente un aspect transparent et gélatineux, en sorte que, lorsqu'on veut la laver, elle bouche complètement les pores du filtre et empêche l'eau de lavage de passer au travers du filtre. On doit, par conséquent, après avoir jeté l'alumine sur le filtre, ne pas essayer de la laver ; mais, après que la liqueur s'est entièrement égouttée, il faut exposer le précipité sur l'entonnoir même à l'action d'une faible chaleur, jusqu'à ce que ce précipité soit devenu à moitié sec et se soit, en se contractant, réduit à un volume bien plus petit que celui

qu'il occupait d'abord, de manière que cependant, lorsqu'on le comprime entre le papier du filtre, il puisse encore l'humecter. Lorsqu'on l'humecte ensuite avec de l'eau, et spécialement avec de l'eau chaude, il peut être lavé facilement et complètement. Si l'on a desséché trop fort le précipité, de manière que, en le comprimant entre le papier du filtre, il ne l'humecte pas, et s'il a pris un aspect corné, il ne peut plus être bien lavé. Cette méthode donne de bons résultats : cependant l'alumine ainsi obtenue retient souvent des traces de magnésie qui, du reste, ne sont que très faibles. Sous le rapport de l'exactitude, cette méthode vient un peu après celle dans laquelle on sépare la magnésie au moyen du sulfure d'ammonium, et même un peu après celle dans laquelle on sépare la magnésie au moyen des bicarbonates de potasse et de soude ; mais elle doit être préférée à celle dans laquelle on opère la précipitation au moyen de l'hydrate de potasse. Après que l'on a fait bouillir et que l'on a fait volatiliser ainsi l'ammoniaque, il est bon d'ajouter encore un peu d'ammoniaque, de faire bouillir de nouveau pendant un instant, et de filtrer seulement ensuite. — L'alumine gélatineuse, que l'on obtient de cette manière, se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique, ainsi, du reste, que cela arrive généralement à l'alumine lorsqu'elle a été précipitée à chaud.

Lorsque, dans la dissolution nitrique d'alumine et de magnésie, on veut opérer la séparation de ces deux bases, on évapore la dissolution jusqu'à siccité, et on chauffe le résidu de l'évaporation au bain de sable à une température de 200 à 250 degrés, jusqu'à ce que, au moyen d'une baguette de verre humectée d'ammoniaque, on ne puisse plus reconnaître de dégagement d'acide nitrique. On peut même, sans inconvénient, chauffer jusqu'à ce qu'il se dégage quelques vapeurs d'acide nitreux. On humecte ensuite la masse avec une dissolution concentrée de nitrate d'ammoniaque et on chauffe. On répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs ammoniacales, et on ajoute de l'eau chaude : on peut enfin additionner le tout d'une goutte d'ammoniaque qui ne doit déterminer aucun trouble. L'alumine reste comme résidu insoluble, tandis que la magnésie se dissout complètement. (Deville.)

Une cinquième méthode par laquelle on sépare l'alumine de la magnésie, consiste à ajouter du carbonate de baryte à la dissolution des deux bases. Si la dissolution est très acide, on la sature approximativement au moyen du carbonate de potasse ou du carbonate de soude. Après avoir ajouté un excès de carbonate de baryte, on laisse reposer le tout pendant quelque temps à la température ordinaire en ayant soin d'agiter fréquemment. L'alumine se précipite seule ainsi. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique ; on sépare d'abord au moyen de l'acide sulfurique la baryte qui existe dans la dissolution et on précipite l'alumine au moyen du sulfure d'ammonium. — Dans la dissolution qui contient la magnésie, on sépare également d'abord au moyen de l'acide sulfurique la baryte à l'état de sulfate de baryte, on sursature ensuite la dissolution par l'ammoniaque, et on précipite la magnésie au moyen du phosphate de

soude. Cette méthode donne des résultats exacts : on doit même l'employer dans quelques cas dont il sera question plus loin ; mais elle présente un certain degré de complication.

On peut, en outre, séparer l'alumine de la magnésie au moyen de l'acide sulfureux, par le procédé de *Berthier*. Si les deux bases sont en dissolution dans un acide, on ajoute du sulfite d'ammoniaque à la dissolution, et on fait bouillir tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux. L'alumine se précipite ainsi à l'état de sulfite basique d'alumine, et la magnésie reste dissoute. Mais, par le refroidissement, il se dissout de l'alumine ; cette méthode n'est par conséquent pas exacte.

Dans quelques cas, on peut opérer la séparation de l'alumine et de la magnésie, en ajoutant à la dissolution de ces deux bases de l'acide tartrique et de l'ammoniaque. Si la dissolution contenait une quantité suffisante de sels ammoniacaux, il ne s'y forme aucun précipité par l'action de l'ammoniaque. Si on traite la liqueur ammoniacale par le phosphate de soude, on en précipite la magnésie que l'on peut déterminer alors avec assez d'exactitude. Mais on ne peut, dans ce cas, déterminer qu'avec difficulté l'alumine qui est contenue dans la liqueur filtrée. Cette méthode est, par suite, avantageuse lorsqu'on veut déterminer la quantité de magnésie, tandis que l'on n'a pas besoin de déterminer la quantité d'alumine. Lorsque, du reste, la quantité de tartrate d'ammoniaque qui existe dans la liqueur est très considérable, il reste en dissolution une très petite quantité de magnésie. Cette méthode est cependant très convenable pour essayer si une alumine que l'on a séparée de la magnésie par voie analytique en employant une méthode quelconque, est entièrement exempte de magnésie. Si l'alumine a été préalablement soumise à une forte calcination, on doit la dissoudre, soit au moyen de l'acide sulfurique concentré, soit en la faisant fondre avec du sulfate acide de potasse.

L'alumine se rencontre dans la nature en combinaison avec la magnésie à l'état de spinelle : elle présente alors le même état de densité que présente l'alumine dans le corindon. Cette combinaison de l'alumine avec la magnésie n'est presque pas attaquée par la plupart des acides ; elle n'est même attaquée que difficilement par l'acide sulfurique concentré, bien que l'on opère à chaud. On la décompose par le sulfate acide de potasse, tout à fait de la même manière que cela a été indiqué pour l'analyse du corindon (page 63). — Le spinelle, même réduit en poudre très fine, n'est pas attaqué par le chlorure d'ammonium, bien que l'on fasse bouillir le tout.

Séparation de l'alumine et de la chaux.

La séparation de l'alumine et de la chaux s'opère ordinairement de la manière suivante : on sursature par l'ammoniaque pure la dissolution des deux bases, et on précipite ainsi seulement l'alumine ; on peut aussi saturer la dissolution par l'ammoniaque et y ajouter du sulfure d'ammonium bien préparé. Mais on ne doit pas négliger une précaution

dont la non-observation peut généralement, dans les analyses quantitatives, être la cause déterminante d'erreurs très considérables. On sait que la chaux n'est pas précipitée par l'ammoniaque, ni par le sulfure d'ammonium. Lorsque, cependant, une dissolution qui contient de la chaux, a été sursaturée par l'ammoniaque ou par le sulfure d'ammonium, elle attire, au bout d'un temps plus ou moins long, l'acide carbonique de l'air atmosphérique, et il se sépare des cristaux de carbonate de chaux qui présentent un aspect sableux, et dont une partie tombe au fond du vase, tandis que l'autre partie se fixe sur les parois du vase et y adhère si fortement, que la plus grande partie de ces cristaux ne peut pas en être détachée par un moyen mécanique. La formation plus ou moins rapide de ces cristaux dépend du plus ou moins grand excès d'ammoniaque que contient la liqueur, ou bien de ce que cette liqueur est plus ou moins étendue. Lorsque, par suite, on veut séparer l'alumine de la chaux au moyen de l'ammoniaque ou au moyen du sulfure d'ammonium, on doit éviter d'ajouter un excès considérable du réactif; on doit, en outre, séparer aussi rapidement que possible l'alumine par filtration, afin qu'il ne puisse pas se former de carbonate de chaux qui se mélangerait avec l'alumine et la rendrait impure: on ne doit non plus, dans aucun cas, interrompre la filtration, et on doit, pendant cette filtration, recouvrir avec soin l'entonnoir d'une plaque de verre, pour éviter autant que possible le contact de l'air atmosphérique. On ne doit, pour opérer la précipitation, se servir que d'une dissolution d'ammoniaque qui ait été récemment préparée, en ayant soin de faire passer l'ammoniaque dans un lait de chaux avant de la dissoudre dans l'eau, et qui soit entièrement exempte de carbonate d'ammoniaque. L'ammoniaque qui a été préparée depuis longtemps, n'est pas exempte de carbonate d'ammoniaque.

Si le volume de la liqueur est très considérable, et si l'on n'a pas le temps de continuer la filtration sans l'interrompre, on doit transvaser d'abord une partie de la liqueur, y précipiter l'alumine, filtrer et laver, même incomplètement. Dans l'autre portion de la liqueur, on précipite plus tard l'alumine et on filtre sur le filtre même qui a servi à la première filtration.

Si, cependant, on a précipité dans une liqueur la totalité de l'alumine qu'elle contient, et si l'on a seulement le temps d'en filtrer une partie, on doit rendre légèrement acide, au moyen de l'acide chlorhydrique, la portion de la liqueur que l'on ne peut pas filtrer, et on ne doit pas y précipiter l'alumine avant qu'on ait le temps d'en opérer la filtration.

Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'alumine, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. L'alumine obtenue est pesée après avoir été calcinée. On verse ensuite, sur cette alumine, une petite quantité d'eau et on y ajoute de l'acide chlorhydrique concentré: s'il se produit ainsi une effervescence, cela indique que l'alumine était mélangée de carbonate de chaux. Pour séparer ce carbonate de chaux, il faut dissoudre complètement l'alumine dans l'acide, la précipiter de nouveau de

cette dissolution par l'ammoniaque ou par le sulfure d'ammonium, en observant les précautions indiquées, et mélanger la liqueur filtrée que l'on obtient ainsi et qui contient une petite quantité de chaux avec celle qui contient déjà la plus grande partie de la chaux. Si, immédiatement après avoir calciné l'alumine, on la traite par l'acide chlorhydrique, on peut souvent obtenir ainsi une faible effervescence qui provient de ce que l'acide a chassé des bulles d'air qui s'étaient interposées dans l'alumine précipitée. On peut être tenté de prendre ces bulles d'air pour de l'acide carbonique et supposer par suite que l'alumine contient de la chaux ; mais si on verse d'abord de l'eau sur l'alumine, cette eau chasse les bulles d'air interposées, et si, plus tard, lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, il se produit de nouveau une légère effervescence, elle provient d'un dégagement d'acide carbonique, et, dans ce cas, on est sûr que l'alumine contient réellement de la chaux.

Lorsqu'on a séparé de cette manière une grande quantité d'alumine d'une quantité assez considérable de chaux, il est difficile d'obtenir l'alumine exempte de toute trace de carbonate de chaux. On doit toujours conseiller, dans ce cas, de dissoudre dans l'acide chlorhydrique, pendant qu'elle est encore humide, l'alumine qui a été précipitée, sans en opérer préalablement le lavage complet, et de la précipiter encore une fois en observant les précautions indiquées. La liqueur que l'on a séparée de l'alumine par filtration dans la seconde précipitation, contient toujours encore de petites quantités de chaux, et doit être ajoutée à la dissolution qui contient la portion principale de la chaux.

Toutes ces précautions ne sont plus nécessaires lorsqu'on sépare l'alumine de la chaux au moyen du chlorure d'ammonium par la méthode qui a été indiquée page 67 pour la séparation de l'alumine et de la magnésie. On ajoute d'abord de l'ammoniaque à la dissolution ; si la liqueur est acide, on la sursature d'abord par l'ammoniaque ; on ajoute ensuite du chlorure d'ammonium et on fait bouillir tant que l'on peut encore observer une odeur d'ammoniaque libre. L'alumine se sépare également dans ce cas à l'état transparent et gélatineux. On opère le lavage comme cela a été indiqué page 67.

La séparation de l'alumine et de la chaux au moyen du chlorure d'ammonium est plus complète que celle de l'alumine et de la magnésie au moyen du même réactif et elle mérite sans contredit la préférence sur les anciennes méthodes. Au lieu de chlorure d'ammonium, on peut se servir également de nitrate d'ammoniaque ; c'est *Deville* qui a proposé l'emploi du nitrate d'ammoniaque dans ce but.

La chaux, surtout lorsqu'elle est en petite quantité, peut être séparée de l'alumine de la manière suivante : On ajoute de l'acide tartrique à la dissolution et on sursature par l'ammoniaque. Lorsqu'il n'y avait que de la chaux dans la dissolution, il se précipite du tartrate de chaux ; mais, lorsque, outre la chaux, il y avait dans la dissolution une quantité assez forte d'alumine (ou d'une autre base dont la composition appartienne au

type R^{2O^3} , il ne se produit pas de précipité lorsqu'on sursature par l'ammoniaque s'il y avait de l'acide tartrique dans la dissolution; mais si on traite la dissolution ammoniacale par l'acide oxalique, la chaux peut y être précipitée à l'état d'oxalate de chaux. L'alumine, au contraire, est plus difficile à déterminer; ce n'est que par l'évaporation de la liqueur jusqu'à siccité et par la calcination du résidu de la dessiccation qu'on peut y arriver. Cette méthode ne doit, par conséquent, être employée que dans des cas particuliers.

Séparation de l'alumine, de la magnésie et de la chaux.

Pour séparer l'alumine de la magnésie et de la chaux, on ajoute ordinairement du chlorure d'ammonium à la dissolution et on précipite l'alumine par de l'ammoniaque pure qui doit être exempte de toute trace de carbonate d'ammoniaque, ou par le sulfure d'ammonium. Si la dissolution est très acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium; en effet, par la sursaturation de l'acide au moyen de l'ammoniaque, il se produit une quantité suffisante d'un sel ammoniacal. On jette sur un filtre l'alumine précipitée, en ayant soin d'opérer rapidement et à l'abri du contact de l'air, afin que l'alumine ne soit pas mélangée de carbonate de chaux. Dans la liqueur filtrée, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. La liqueur, filtrée et séparée de l'oxalate de chaux, contient alors la plus grande quantité de la magnésie; en même temps que l'alumine, il se précipite une petite quantité de magnésie. On dissout l'alumine dans une dissolution de potasse pure, suivant la méthode qui a été décrite précédemment, page 65 on sépare ainsi la petite quantité de magnésie que l'alumine contenait et on dissout cette petite quantité de magnésie dans l'acide chlorhydrique; on réunit ensuite cette dissolution avec la liqueur que l'on a séparée de l'oxalate de chaux par filtration et qui contient la plus grande quantité de la magnésie. La magnésie est alors précipitée de la manière qui a été indiquée page 45.

Une méthode incomparablement plus facile et moins compliquée de séparer ces bases consiste à ajouter à la dissolution, de l'ammoniaque, puis du chlorure d'ammonium, et à faire bouillir pour chasser l'ammoniaque devenue libre. Si la liqueur est acide, on précipite également par l'ammoniaque et on fait bouillir. Pour laver l'alumine gélatineuse, on opère comme cela a été indiqué page 67 et page 71, lorsqu'on s'est occupé de la séparation de l'alumine et de la magnésie et de la séparation de l'alumine et de la chaux. Cette méthode présente l'avantage que l'on n'a pas besoin de se préserver aussi rigoureusement du contact de l'air; en effet, même lorsqu'il s'est formé du carbonate de chaux qui s'est mélangé avec le précipité, ce carbonate de chaux se décompose complètement et se dissout par l'ébullition avec le chlorure d'ammonium.

Lorsque la chaux est en très petite quantité tandis que la magnésie et l'alumine sont en très grande quantité, on en opère quelquefois la sépa-

ration au moyen du bicarbonate de potasse ou du bicarbonate de soude ; mais on ne doit conseiller d'employer cette méthode que spécialement dans le cas où il n'y a que des traces de chaux qui se dissolvent dans un excès de bicarbonate, surtout lorsque les dissolutions qui les contiennent sont très étendues. La totalité de la magnésie reste également dissoute, tandis que l'alumine est complètement précipitée. Si la dissolution dans laquelle les bases sont contenues, est suffisamment acide, il n'est pas nécessaire d'employer les bicarbonates alcalins pour opérer la précipitation de l'alumine. Les carbonates neutres de potasse ou de soude peuvent alors servir avec le même succès : en effet, l'acide carbonique du carbonate alcalin ajouté d'abord se combine avec le carbonate alcalin ajouté ensuite pour former du bicarbonate alcalin.

Cette méthode, qui était fréquemment employée autrefois, ne doit pas être préconisée lorsque la quantité de chaux est un peu considérable, parce que, alors, la chaux pourrait être précipitée par le bicarbonate.

Pour opérer la séparation des trois bases lorsqu'il n'y a que de petites quantités de chaux et de magnésie et lorsqu'il y a de grandes quantités d'alumine, on peut, dans quelques cas, employer la méthode suivante : On ajoute de l'acide tartrique à la dissolution et on sursature par l'ammoniaque ; il ne se produit pas ainsi de précipité. Mais en traitant la dissolution ammoniacale par l'acide oxalique, on en précipite la chaux à l'état d'oxalate de chaux ; dans la liqueur filtrée, on précipite au moyen du phosphate de soude la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Il est cependant difficile, dans ce cas, de déterminer l'alumine et, par suite, cette méthode, ainsi qu'on l'a observé, ne doit être employée que dans quelques cas et seulement dans les cas où il n'y a que de petites quantités de chaux.

Séparation de l'alumine et de la strontiane.

Pour séparer l'alumine de la strontiane, on se sert d'ammoniaque pure ou de sulfure d'ammonium, en opérant comme cela a été indiqué pour la séparation de l'alumine et de la chaux page 69. Il est nécessaire aussi d'observer dans les deux cas les mêmes précautions. On doit filtrer l'alumine très rapidement en ayant soin de la préserver du contact de l'air, afin qu'il ne se forme pas de carbonate de strontiane qui se mélangerait avec l'alumine précipitée et la rendrait impure ; en effet, les dissolutions de strontiane, lorsqu'elles sont mélangées avec de l'ammoniaque ou du sulfure d'ammonium, attirent l'acide carbonique de l'air atmosphérique de la même manière que les dissolutions de chaux dans les mêmes circonstances. Les dissolutions ne doivent pas non plus être trop concentrées, parce que, dans les dissolutions très concentrées, l'ammoniaque, même lorsqu'elle est complètement exempte d'acide carbonique, peut produire une trace de précipité. — La séparation de l'alumine et de la strontiane s'opère très bien au moyen du chlorure d'ammonium comme celle de l'alumine et de la chaux (p. 71).

Séparation de l'alumine et de la baryte.

La séparation de l'alumine et de la baryte s'opère au moyen de l'acide sulfurique qui précipite la baryte. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfate de baryte, l'alumine est précipitée par l'ammoniaque, par le carbonate d'ammoniaque ou par le sulfure d'ammonium. — La séparation s'opère aussi très bien au moyen du chlorure d'ammonium.

Séparation de l'alumine et des oxydes alcalins.

La séparation de l'alumine et des oxydes alcalins fixes s'opère au moyen de l'ammoniaque ou mieux du carbonate d'ammoniaque qui précipite l'alumine. On évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée et on calcine le résidu de la dessiccation dans un creuset de platine taré ; de cette manière, le sel ammoniacal qui s'est formé par la combinaison de l'ammoniaque avec l'acide avec lequel l'alumine était combinée, se volatilise, et les oxydes alcalins restent comme résidu combinés avec l'acide avec lequel ils étaient unis dans la dissolution avant la séparation de l'alumine. Si l'acide avec lequel l'alumine et les oxydes alcalins étaient combinés, est l'acide sulfurique, les sulfates alcalins doivent être traités au rouge par le carbonate d'ammoniaque, par la méthode qui a été indiquée page 3. Si l'on a précipité l'alumine par le sulfure d'ammonium, il est bon de sursaturer par l'acide chlorhydrique la liqueur que l'on a séparée de l'alumine par filtration, afin de décomposer l'excès de sulfure d'ammonium, et de n'évaporer la liqueur jusqu'à siccité qu'après l'avoir fait chauffer pendant quelque temps et en avoir ainsi séparé complètement le soufre.

Séparation de l'alumine, de la magnésie, de la chaux et des oxydes alcalins.

Lorsqu'on doit séparer l'alumine de la magnésie, de la chaux et des oxydes alcalins fixes, ce qui se présente fréquemment surtout dans l'analyse des minéraux, on doit, d'après la méthode usitée jusqu'ici, ajouter d'abord du chlorure d'ammonium à la dissolution qui contient ces substances, et additionner le tout d'ammoniaque pure : l'alumine est ainsi précipitée avec un peu de magnésie. Si la dissolution est très acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium. On filtre rapidement le précipité, afin qu'il ne se forme pas de carbonate de chaux qui rendrait le précipité impur. Dans la liqueur filtrée, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. On sépare au moyen d'une dissolution de potasse la petite quantité de magnésie qui s'était précipitée en même temps que l'alumine et on la dissout dans un acide. On peut ajouter cette dissolution à la liqueur que l'on a séparée de l'oxalate de chaux par filtration ; mais comme la liqueur pourrait contenir un peu de potasse, il vaut mieux déterminer séparément la petite quantité de magnésie à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. La liqueur dont on a séparé la chaux, est ensuite concentrée

par évaporation jusqu'à ce qu'elle n'occupe plus qu'un petit volume et on y sépare la magnésie des oxydes alcalins, de préférence au moyen d'une dissolution concentrée de carbonate neutre d'ammoniaque (page 47).

La séparation de ces bases s'opère cependant mieux de la manière suivante : On sursature la dissolution par l'ammoniaque, on ajoute du chlorure d'ammonium, et on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'odeur d'ammoniaque ; on ajoute alors un peu d'ammoniaque et on fait bouillir un instant ; l'alumine se précipite ainsi seule, à l'état gélatineux, et on la traite ensuite de la manière qui a été indiquée page 67. Dans la dissolution filtrée, on sépare la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, et, après avoir concentré par évaporation la liqueur filtrée jusqu'à ce qu'elle n'occupe plus qu'un petit volume, on sépare la magnésie des oxydes alcalins au moyen d'une dissolution concentrée de carbonate neutre d'ammoniaque. — Dans cette méthode, il n'est pas nécessaire, après la précipitation par l'ammoniaque, de préserver avec soin la liqueur du contact de l'air pour éviter la formation du carbonate de chaux.

IX. — GLUCINIUM.

DOSAGE DU GLUCINIUM ET DE LA GLUCINE.

On précipite la glucine de ses dissolutions par l'ammoniaque ; mais dans ce cas comme dans la précipitation de l'alumine par l'ammoniaque, il faut éviter d'ajouter un excès du précipitant. Pour la glucine comme pour l'alumine, la précipitation au moyen du sulfure d'ammonium donne de meilleurs résultats que celle au moyen de l'ammoniaque ; le sulfure d'ammonium précipite du reste complètement la glucine. Si la dissolution est acide, il faut la saturer d'abord approximativement par l'ammoniaque. La glucine précipitée ressemble beaucoup à l'alumine précipitée ; elle est de même très volumineuse, mais elle se contracte beaucoup en se desséchant. Cependant, après qu'elle a été calcinée, elle ne forme pas des masses aussi compactes, aussi dures que celles de l'alumine calcinée ; elle forme alors une masse friable qui, après avoir été réduite en poudre, paraît assez volumineuse.

Si, dans une dissolution, la glucine est combinée avec un acide qui se volatilise à une température élevée, on peut en déterminer la quantité en évaporant le tout à siccité et en calcinant la masse desséchée ; même lorsque la glucine est combinée à l'acide sulfurique, on peut, en calcinant la masse évaporée, en séparer entièrement l'acide sulfurique par volatilisation. Mais, pour séparer du sulfate de glucine l'acide sulfurique par la calcination, il faut une température bien plus élevée que pour séparer l'acide sulfurique du sulfate d'alumine (page 62). Par l'action d'une température rouge longtemps soutenue en présence du carbonate d'ammo-

niaque, on ne peut opérer que difficilement la séparation de l'acide sulfurique et de la glucine, et les résultats obtenus ne présentent pas de certitude; l'acide sulfurique, au contraire, est séparé facilement et complètement, lorsqu'on expose le sulfate de glucine pendant peu de temps (quelques minutes seulement) à une température rouge-blanc, obtenue au moyen d'un chalumeau à plusieurs becs de gaz.

Mais si la dissolution de sulfate de glucine contient du chlorure d'ammonium, on ne peut pas, en évaporant cette dissolution jusqu'à siccité et en calcinant la masse desséchée, obtenir la glucine sans perte. Le chlorure d'ammonium, en se volatilisant, entraîne une quantité considérable de glucine à l'état de chlorure de glucinium.

La glucine calcinée se dissout avec une excessive lenteur dans l'acide chlorhydrique; lorsque cependant la glucine est pure, elle se dissout complètement dans cet acide. Une légère élévation de température accélère la dissolution. Même lorsque la glucine a été chauffée jusqu'au rouge-blanc, elle se dissout complètement dans l'acide chlorhydrique par une digestion prolongée avec cet acide, bien que cependant la dissolution ne s'opère que très difficilement. Si l'on fait chauffer la glucine avec de l'acide sulfurique concentré, elle peut également devenir soluble dans l'eau. Il est, par suite, rarement nécessaire, pour la rendre soluble, de la faire fondre avec du bisulfate de potasse; on n'a besoin d'employer ce moyen que lorsqu'on ne peut pas attendre le temps nécessaire pour que la dissolution de la glucine dans l'acide chlorhydrique puisse s'opérer.

SÉPARATION DE LA GLUCINE.

Séparation de la glucine et de l'alumine.

On connaît plusieurs méthodes pour opérer la séparation de ces deux terres; mais toutes ces méthodes ne donnent pas des résultats très exacts; en outre, elles exigent beaucoup de soin.

Les méthodes les plus ordinaires de séparation de la glucine et de l'alumine, celles que l'on employait généralement autrefois, sont basées sur la solubilité de la glucine dans le carbonate d'ammoniaque. Dans l'une de ces méthodes, on ajoute une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque à la liqueur qui contient l'alumine et la glucine, on ferme le vase et on laisse reposer le tout pendant un temps assez long en ayant soin d'agiter fréquemment. Il est nécessaire d'ajouter un excès de carbonate d'ammoniaque; en effet, une petite quantité de carbonate d'ammoniaque précipite la glucine, et ce n'est qu'une grande quantité de carbonate d'ammoniaque qui redissout peu à peu la glucine qui s'était précipitée d'abord. On doit par suite remarquer que, lorsqu'on a ajouté un excès de carbonate d'ammoniaque, le précipité volumineux qui s'était formé d'abord, diminue peu à peu, ce qui vient de ce que la glucine se

dissout peu à peu. Si l'on ajoutait un trop grand excès de carbonate d'ammoniaque, il pourrait se dissoudre une petite quantité d'alumine. On jette l'alumine sur un filtre, on la lave, on la dessèche, on la calcine et on en détermine le poids.

La liqueur, filtrée et séparée ainsi de l'alumine, est évaporée jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine ou, mieux, dans une capsule de platine. Pour opérer cette évaporation, on ne doit chauffer d'abord qu'à une température très peu élevée pour éviter les soubresauts qui pourraient se produire par suite du dégagement du carbonate d'ammoniaque. A mesure que le carbonate d'ammoniaque se volatilise, la glucine se précipite et la liqueur se trouble. La masse desséchée est composée de la glucine et d'un sel qui s'est formé par la combinaison de l'ammoniaque avec l'acide avec lequel la glucine et l'alumine étaient combinées. On ne doit pas calciner la masse desséchée pour en chasser le sel ammoniacal, parce que, surtout lorsque ce sel est formé en totalité ou en partie de chlorure d'ammonium, une partie de la glucine pourrait, par la calcination, se volatiliser à l'état de chlorure de glucinium. Mais si on lave la masse desséchée, on sépare ainsi le sel ammoniacal, et on obtient du carbonate basique de glucine que l'on jette sur un filtre et que l'on calcine. Si, avant la séparation des deux bases, il y avait, dans la liqueur, des parties constituantes fixes, on sépare une portion du carbonate d'ammoniaque en chauffant très légèrement, et on sursature avec précaution le reste du carbonate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique, on laisse reposer la dissolution pendant quelque temps, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique se soit dégagé, et on précipite la glucine au moyen de l'ammoniaque.

La seconde méthode par laquelle on sépare également la glucine de l'alumine au moyen du carbonate d'ammoniaque, est la suivante : On précipite d'abord en même temps les deux oxydes terreux par l'ammoniaque pure ; on enlève du filtre le précipité ainsi obtenu pendant qu'il est encore humide, on le traite par l'acide chlorhydrique et on le lave bien. On met ensemble la dissolution et le précipité encore humide dans un flacon et on les fait digérer pendant assez longtemps avec un excès de carbonate d'ammoniaque ; la glucine se dissout ainsi peu à peu. Le reste de l'analyse s'opère précisément comme dans la première méthode. Lorsqu'on veut simplement séparer la glucine de l'alumine, on doit préférer la première méthode à la seconde ; on doit au contraire employer cette dernière dans quelques cas, lorsqu'on veut précipiter en même temps les deux bases, pour les séparer ainsi d'autres substances.

Par ces deux méthodes, on obtient cependant une quantité d'alumine trop faible et une quantité de glucine trop forte ; l'erreur peut monter à plus de 1 pour 100. En même temps que la glucine, il se dissout dans le carbonate d'ammoniaque un peu d'alumine, et il s'en dissout d'autant plus que l'excès de carbonate d'ammoniaque est plus grand et d'autant plus que la dissolution de ce réactif est restée plus longtemps en contact avec les deux bases. (Weeren.)

On peut encore opérer la séparation des deux bases par la méthode suivante : On ajoute à la dissolution chlorhydrique des deux bases une dissolution froide d'hydrate de potasse et on continue à en ajouter jusqu'à ce que le précipité formé d'abord ait complètement disparu ; on étend la dissolution d'une grande quantité d'eau et on la fait bouillir pendant un quart d'heure dans une capsule de platine. La glucine se précipite seule de cette manière ; on lave avec de l'eau chaude le précipité de glucine ainsi obtenu, on le calcine et on le pèse. Lorsqu'il a été complètement lavé, il est entièrement exempt de potasse. — L'alumine qui est restée dissoute, est précipitée de la dissolution dans l'hydrate de potasse par la méthode indiquée page 65. (C.-G. Gmelin.)

Si les deux bases ont été précipitées en même temps par l'ammoniaque, on peut les chauffer d'abord avec une dissolution concentrée d'hydrate de potasse dans laquelle elles se dissolvent facilement. Par ce moyen, la glucine n'est pas encore précipitée ; ce n'est que lorsqu'on étend d'une quantité d'eau convenable et lorsqu'on fait ensuite bouillir qu'elle se précipite. On lave la glucine, en ayant soin d'employer de l'eau chaude et d'opérer immédiatement le lavage ; en effet, par un traitement prolongé, une petite quantité de la glucine pourrait se redissoudre dans la dissolution de potasse refroidie. Dans cette méthode, il est très important, d'une part, que les dissolutions ne soient pas trop concentrées, mais il est également très important d'autre part qu'elles ne soient pas trop étendues (ANALYSE QUALITATIVE, p. 48). Cette méthode donne du reste des résultats inexacts qui s'éloignent encore plus de la vérité que ceux que l'on obtient au moyen du carbonate d'ammoniaque ; on obtient une quantité trop grande d'alumine et une quantité trop petite de glucine. (Weeren.)

Une autre méthode par laquelle on peut séparer la glucine de l'alumine, est la suivante : On précipite simultanément de leur dissolution les deux bases par l'ammoniaque. On lave le précipité ainsi obtenu, on le délave dans de l'eau et on fait passer un courant de gaz sulfureux jusqu'à ce que tout se redissolve ; on fait bouillir ensuite la dissolution tant qu'il se dégage du gaz acide sulfureux. Il se précipite ainsi une poudre lourde qui est du sulfite basique d'alumine qu'il est facile de séparer et de laver. La glucine reste dissoute dans la liqueur et peut en être précipitée au moyen de l'ammoniaque. On peut aussi dissoudre les deux bases dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique, ajouter à la dissolution une dissolution de sulfite d'ammoniaque et faire bouillir (Berthier). Mais cette méthode donne également des résultats inexacts (Boettinger) ; les résultats sont même encore plus inexacts que ceux obtenus par les méthodes indiquées précédemment. La perte en glucine est considérable ; en effet, avec le sulfite d'alumine, il se précipite une quantité considérable de glucine.

D'après *Berzelius*, on peut opérer la séparation des deux bases de la manière suivante : Après avoir précipité les bases, on les fait bouillir avec une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium, jusqu'à ce qu'une baguette de verre trempée dans l'acide nitrique et mise en contact avec les

vapeurs d'eau qui se dégagent ne permette plus d'y reconnaître aucune trace d'ammoniaque. De cette manière, la glucine se dissout et l'alumine reste comme résidu insoluble.

Le meilleur mode d'opérer, dans ce cas, est d'ajouter d'abord du chlorure d'ammonium à la dissolution et de précipiter seulement ensuite les deux bases par l'ammoniaque dont il faut éviter d'ajouter un excès à la liqueur. On fait alors bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs ammoniacales. Cette méthode doit surtout être employée lorsqu'on veut rechercher de l'alumine dans la glucine précipitée, ainsi que cela arrive ordinairement, lorsque la séparation a été opérée au moyen du carbonate d'ammoniaque.

La séparation de l'alumine et de la glucine peut aussi être opérée au moyen du carbonate de baryte qui précipite l'alumine à la température ordinaire, mais ne précipite pas la glucine. On peut obtenir par cette méthode des résultats approximatifs en ajoutant un excès de carbonate de baryte que l'on a délayé avec de l'eau de manière à en former une liqueur laiteuse, en filtrant très rapidement et en ayant soin que le contact ne se prolonge pas pendant plusieurs heures (beaucoup moins d'une journée). On lave ensuite avec de l'eau à la température ordinaire. Dans la liqueur filtrée que l'on a séparée du résidu insoluble par filtration, on sépare au moyen de l'acide sulfurique la baryte dissoute, on sature exactement par l'ammoniaque et on précipite la glucine par le sulfure d'ammonium. Le résidu insoluble est dissous dans l'acide chlorhydrique ; on sépare dans la dissolution la baryte au moyen de l'acide sulfurique et on précipite ensuite l'alumine.

Une méthode qui est cependant moins convenable pour séparer exactement les deux bases l'une de l'autre que pour obtenir la glucine pure, est la suivante : On dissout les deux bases dans l'acide sulfurique étendu et, après avoir étendu la dissolution, on y ajoute de petites quantités d'ammoniaque ; il se forme ainsi un précipité qui se dissout par l'action de la chaleur. On continue à ajouter de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité persiste. On introduit alors du zinc métallique dans la dissolution et on fait bouillir le tout en ayant soin de renouveler l'eau qui se volatilise par évaporation. L'alumine est ainsi précipitée à l'état de sulfate basique d'alumine, tandis que la glucine reste en dissolution sous forme de sulfate basique de glucine simultanément avec le sulfate de zinc qui s'est produit. On doit de temps en temps filtrer une portion de la liqueur et la faire bouillir avec du zinc métallique pour voir s'il se produit encore un précipité. Les dernières portions d'alumine se précipitent difficilement ; on doit, par suite, faire bouillir plusieurs heures et laisser reposer le tout avec le zinc métallique pendant vingt-quatre heures. Dans la dissolution filtrée, on sépare l'oxyde de zinc au moyen du gaz hydrogène sulfuré et on précipite la glucine en sursaturant par l'ammoniaque et par le sulfure d'ammonium. (Debray.)

La glucine, en combinaison avec l'alumine, se rencontre dans la nature

dans le chrysobéryl sous le même état de densité que l'alumine dans le corindon. Cette combinaison n'est presque point attaquée par les acides. Le meilleur moyen de décomposer le chrysobéryl est de le faire fondre avec du bisulfate de potasse, comme cela a été indiqué pour l'analyse du corindon (page 62).

Séparation de la glucine et de la magnésie.

La séparation des deux bases s'opère en ajoutant à leur dissolution, d'abord du chlorure d'ammonium et ensuite de l'ammoniaque en excès. Si la dissolution est très acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium. La glucine précipitée, encore humide, est dissoute, ou bien à chaud dans une dissolution concentrée d'hydrate de potasse, ou bien à froid dans une dissolution étendue d'hydrate de potasse; il reste une petite quantité de magnésie à l'état insoluble. — Si, pour précipiter la glucine, on emploie, au lieu d'ammoniaque, du sulfure d'ammonium, on peut obtenir la glucine exempte de tout mélange de magnésie.

Si l'on ajoute de l'acide tartrique et ensuite de l'ammoniaque à une dissolution de glucine et de magnésie, et s'il y a dans la liqueur des sels ammoniacaux, il ne se produit pas de précipité. La magnésie peut alors être précipitée par le phosphate de soude et être déterminée ainsi. Mais, par suite de la présence de phosphate de soude, la détermination de la glucine présente beaucoup de difficultés.

Séparation de la glucine, de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des oxydes alcalins.

La séparation de la glucine et de la chaux s'opère au moyen de l'ammoniaque précisément comme celle de l'alumine et de la chaux (p. 69); il en est de même de la séparation de la glucine et des oxydes alcalins fixes.

On sépare la glucine de la baryte au moyen de l'acide sulfurique; de même, on sépare la glucine de la strontiane au moyen de l'acide sulfurique, mais il faut ajouter alors en outre de l'alcool.

X. — THORIUM.

DOSAGE DU THORIUM ET DE LA THORINE.

La thorine est précipitée complètement de ses dissolutions au moyen de l'ammoniaque pure et aussi au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse. Le précipité formé est, précisément comme cela a été remarqué pour l'alumine, difficile à laver, surtout lorsqu'on a employé une dissolution de potasse pour opérer la précipitation.

Lorsque la thorine est combinée avec des acides volatils, on peut, en calcinant la combinaison, obtenir la thorine par suite de la volatilisation

des acides. Même lorsque la thorine est combinée avec l'acide sulfurique, on peut, en calcinant la combinaison, en séparer l'acide par volatilisation.

La thorine peut, d'après *Berzelius*, être précipitée par le sulfate de potasse et être ainsi séparée des autres substances. Si l'on ajoute du sulfate de potasse sous forme solide à la dissolution de la thorine dans un acide, il ne se montre d'abord aucun précipité ; mais la dissolution commence peu à peu à se troubler et, à mesure que le sel se dissout, il se dépose dans la liqueur et sur les parois du vase une poudre blanche, cristalline, qui est du sulfate double de thorine et de potasse. Lorsque la dissolution de thorine est neutre ou très concentrée, on n'obtient pas de cette manière la totalité de la thorine à l'état de sulfate double de thorine et de potasse, parce que le sulfate de potasse se couvre bientôt d'une couche mince du sel double dont on ne peut pas le séparer complètement en agitant. Lorsque, au contraire, on emploie une dissolution chaude de sulfate de potasse qui a été saturée à la température de l'ébullition et lorsqu'on ajoute cette dissolution à la dissolution de thorine, en ayant soin de ne pas cesser d'en ajouter tant que la dissolution de thorine se trouble, la thorine est complètement précipitée après le refroidissement, même lorsque la dissolution contenait de l'acide en excès. Lorsque, cependant, la dissolution de thorine est très acide, il est bon de la saturer approximativement par l'ammoniaque avant d'ajouter le sulfate de potasse. Le sel double précipité doit être jeté sur un filtre et lavé avec une dissolution saturée et froide de sulfate de potasse dans laquelle il est entièrement insoluble. On traite le sel double, sur le filtre même, par de l'eau bouillante qui le dissout sans laisser de résidu. Dans la dissolution, on précipite ensuite la thorine au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse.

La thorine peut être également précipitée de sa dissolution au moyen de l'acide oxalique à l'état d'oxalate de thorine. L'oxalate de thorine ainsi obtenu est insoluble dans l'acide oxalique libre ; dans les autres acides libres et étendus, il n'est qu'excessivement peu soluble. Dans une dissolution acide, on obtient la thorine en saturant, aussi exactement que possible, la dissolution par l'ammoniaque, et en ajoutant ensuite de l'acide oxalique tant qu'il se forme encore un précipité. On lave le précipité avec de l'eau qui contient un peu d'acide oxalique libre. Il reste ainsi, dans la dissolution, de petites quantités de substances étrangères, et spécialement du manganèse, du fer et de l'urane, qu'il serait difficile de séparer autrement de la thorine. Par la calcination, l'oxalate de thorine donne de la thorine pure, présentant un grand état de division sous lequel elle est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Cette thorine ne se dissout, cependant, dans l'acide chlorhydrique concentré que par une digestion prolongée ; la thorine obtenue par la calcination de l'hydrate de thorine est au contraire complètement insoluble dans l'acide chlorhydrique. (Berlin.)

SÉPARATION DE LA THORINE.

Séparation de la thorine et de la glucine.

La séparation de la thorine et de la glucine s'opère au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse. Si la dissolution d'hydrate de potasse que l'on emploie est très concentrée, on peut chauffer légèrement les bases avec cette dissolution ; mais si on l'emploie à l'état étendu, on ne doit traiter les bases par cette dissolution qu'à la température ordinaire.

Séparation de la thorine et de l'alumine.

La séparation de la thorine et de l'alumine s'opère au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse dans laquelle l'alumine est soluble. La dissolution qui contient les deux bases est traitée par un excès de dissolution d'hydrate de potasse, et le précipité de thorine qui se produit ainsi est soumis à l'ébullition avec la liqueur qui le surnage. Dans la liqueur alcaline filtrée et séparée ainsi du précipité, on peut précipiter l'alumine de la manière qui a été indiquée page 65.

Séparation de la thorine et de la magnésie.

On peut, d'après *Berzelius*, opérer la séparation de la thorine et de la magnésie en ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution acide des deux bases dans l'acide chlorhydrique ; la thorine est ainsi précipitée, tandis que, par suite de la présence du chlorure d'ammonium qui s'est formé, la magnésie reste dissoute.

Séparation de la thorine et de la chaux.

Lorsque la thorine et la chaux sont en dissolution, on peut facilement opérer leur séparation au moyen de l'ammoniaque. La thorine précipitée doit être filtrée rapidement, parce que, sans cela, il se formerait, par l'exposition au contact de l'air, du carbonate de chaux qui la rendrait impure.

Séparation de la thorine et des oxydes alcalins.

On opère également au moyen de l'ammoniaque la séparation de la thorine et des oxydes alcalins.

XI. — YTTRIUM.

DOSAGE DE L'YTTRIUM ET DE L'YTTRIA.

L'yttria peut être précipitée de ses dissolutions par les oxydes alcalins purs et aussi par le sulfure d'ammonium. On ne doit pas employer l'ammoniaque pure pour opérer la précipitation de l'yttria, parce que, dans la plupart des cas, par l'action de l'ammoniaque sur les dissolutions d'yttria, il ne se précipite que des sels basiques. On doit se servir de préférence d'hydrate de potasse pour opérer la précipitation ; cependant, dans beaucoup de cas dans lesquels on ne peut pas employer la potasse, on est obligé d'employer l'ammoniaque. Par l'action de l'hydrate de potasse sur le sulfate ainsi que sur le nitrate d'yttria, il se précipite également des sels basiques. Lorsque, par suite, dans les analyses, la liqueur dans laquelle on doit précipiter l'yttria au moyen de la dissolution d'hydrate de potasse, contient de l'acide sulfurique, on laisse digérer pendant quelque temps la dissolution d'hydrate de potasse avec le précipité. On calcine le sulfate basique précipité qui perd ainsi une portion de son acide sulfurique ; on doit ensuite le dissoudre dans l'acide nitrique ou dans l'acide chlorhydrique étendus et le précipiter de nouveau par une dissolution de potasse ou bien par l'ammoniaque. Après avoir été calcinée même au rouge-blanc, l'yttria se dissout encore facilement dans l'acide chlorhydrique.

S'il existe dans la liqueur des sels ammoniacaux et si on y précipite l'yttria par l'ammoniaque ou par l'hydrate de potasse, il ne reste en dissolution qu'une petite trace d'yttria. Toutefois, lorsqu'on opère alors la précipitation au moyen de l'hydrate de potasse, il est convenable de faire bouillir la dissolution avec un excès de la dissolution d'hydrate de potasse jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque.

Une bonne méthode pour séparer l'yttria de ses dissolutions consiste à la précipiter à l'état d'oxalate. L'oxalate d'yttria est complètement insoluble dans l'eau, ainsi qu'à dans un excès d'acide oxalique et même dans l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique très étendus. Avant que l'on en sépare l'yttria, la dissolution doit être rendue aussi neutre que possible ou ne doit être rendue que très faiblement acide au moyen de l'acide chlorhydrique de manière qu'elle ne rougisse qu'à peine le papier de tournesol ; on y ajoute ensuite une dissolution d'acide oxalique. On doit laisser le précipité se rassembler complètement et le laisser reposer pendant vingt-quatre heures, parce qu'il peut alors être mieux filtré. Par la calcination, l'oxalate d'yttria se transforme très facilement en yttria pure qui est exempte d'acide carbonique.

Il est très avantageux que l'yttria puisse être précipitée par l'acide oxalique dans les dissolutions qui contiennent des sels ammoniacaux et dans lesquelles l'oxalate d'yttria n'est pas soluble.

S'il existe de la potasse dans la dissolution ou si la précipitation a été

opérée au moyen d'une dissolution d'oxalate de potasse, il se dépose un oxalate double d'yttria et de potasse qui est transformé par la calcination en yttria et en carbonate de potasse. On ne peut pas bien séparer l'yttria du carbonate de potasse en traitant le mélange par l'eau et en jetant le tout sur un filtre. L'yttria se trouve à un si grand état de division qu'il est difficile de la séparer par filtration. On doit, par suite, dissoudre le mélange dans l'acide chlorhydrique, étendre d'une grande quantité d'eau la dissolution et opérer la précipitation de l'yttria au moyen de l'ammoniaque ou mieux au moyen de l'hydrate de potasse. (Th. Scheerer.)

On peut aussi précipiter l'yttria de ses dissolutions neutres au moyen de l'acide tartrique ou plutôt au moyen de la dissolution d'un tartrate alcalin neutre. Lorsqu'on ajoute de l'acide tartrique à une dissolution d'yttria et lorsqu'on sursature ensuite par l'ammoniaque, la dissolution reste claire, surtout lorsqu'elle ne contient qu'une petite quantité d'yttria; mais, au bout de quelque temps, souvent au bout de quelques heures, il se dépose un précipité cristallin, grenu. Lorsqu'il y a des quantités considérables d'yttria et lorsqu'on sursature par l'ammoniaque, il se produit, au bout de quelques instants, un précipité volumineux, compacte. Si on laisse reposer le tout pendant quelque temps, pendant un ou deux jours, toute l'yttria est précipitée. Mais, pendant le lavage du précipité, même lorsqu'il a été opéré au moyen d'une dissolution de tartrate d'ammoniaque, il se redissout une petite quantité d'yttria. — On calcine le précipité de tartrate d'yttria et on incinère complètement le charbon provenant de la décomposition de l'acide tartrique. Comme l'yttria, obtenue de cette manière, peut encore contenir des matières constituantes fixes qui la rendent impure, il est bon de la dissoudre dans l'acide chlorhydrique après l'avoir calcinée, et de la précipiter de cette dissolution au moyen de l'ammoniaque ou de l'hydrate de potasse.

SÉPARATION DE L'YTTRIA.

Séparation de l'yttria et de la thoriane.

La séparation de l'yttria et de la thoriane peut être opérée au moyen du sulfate de potasse qui se combine avec la thoriane pour former un sel double qui est insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse, tandis que le sulfate double d'yttria et de potasse est soluble dans une dissolution de sulfate de potasse.

Séparation de l'yttria et de la glucine.

La séparation de l'yttria et de la glucine est difficile à opérer. Elle ne peut pas être opérée au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse ainsi qu'on l'a toujours fait jusqu'ici. Si on chauffe les deux bases avec une dissolution très concentrée de potasse ou bien si on les traite à la température ordinaire par une dissolution étendue de potasse, il reste toujours

avec l'yttria une certaine quantité de glucine. Tel est le motif pour lequel on ne s'était souvent pas aperçu autrefois de la présence de la glucine dans des combinaisons qui contenaient de grandes quantités d'yttria.

Une méthode bien préférable pour séparer les deux bases l'une de l'autre est de traiter la dissolution neutre des deux bases par l'acide oxalique, suivant la méthode qui a été indiquée précédemment, et de précipiter ainsi l'yttria; on peut ensuite précipiter la glucine par l'ammoniaque ou par l'hydrate de potasse.

Si l'on ajoute à la dissolution des deux bases une quantité suffisante d'acide tartrique et un excès d'ammoniaque, l'yttria est seule précipitée à l'état de tartrate d'yttria, tandis que la glucine reste dissoute. Dans ce cas, l'yttria se précipite complètement; mais on doit avoir soin de n'employer qu'une petite quantité d'eau pour en opérer le lavage. Dans la dissolution filtrée, on ne peut séparer la glucine qu'en évaporant jusqu'à siccité, en chauffant la masse desséchée pour en séparer les sels ammoniacaux et en calcinant au contact de l'air pour opérer la combustion totale du charbon provenant de la décomposition de l'acide tartrique. Si, outre la glucine, il existe des sels alcalins fixes dans le résidu de la dessiccation, il est plus difficile d'arriver à ce que le résidu noir de l'incinération puisse devenir blanc par la calcination. Pour y arriver, on chauffe ce résidu noir dans un creuset de porcelaine et on traite avec précaution la masse ainsi obtenue par un peu de nitrate de potasse ou de soude. A la masse fondue devenue blanche, on ajoute de l'acide sulfurique, on chauffe avec précaution et on fait fondre jusqu'à ce que le bisulfate alcalin soit en fusion tranquille. Après le refroidissement, on dissout dans l'eau la masse fondue et on précipite la glucine de la dissolution.

Pour séparer l'yttria de la glucine, on peut encore employer une autre méthode: on sépare les deux bases au moyen de l'acide sulfureux de la même manière qu'on l'a indiqué pour séparer la glucine de l'alumine au moyen du même acide (page 78). L'yttria, comme l'alumine, se précipite lorsqu'on fait bouillir la dissolution (Berthier). — D'après les recherches de *Boettinger*, il est douteux que cette méthode donne des résultats très exacts; cependant *Berthier* a séparé de cette manière de la glucine une yttria que l'on a considérée comme pure.

Une méthode par laquelle on peut séparer les deux bases et qui est sans contredit exacte, bien qu'un peu compliquée, est celle qui a déjà été indiquée dans l'ANALYSE QUALITATIVE (page 940) pour opérer l'analyse qualitative des deux bases. Après avoir précipité ensemble les deux bases, on les fait dessécher, on les mélange à l'état sec avec du sucre pur et on incinère avec précaution le mélange dans un creuset de platine. La masse noire est introduite dans un tube de verre que l'on chauffe au moyen d'un feu de charbon sur une grille de fer pareille à celle dont on se sert pour les combustions des substances organiques; on fait en même temps passer sur cette masse noire un courant de gaz chlore bien sec. On peut aussi chauffer le tube au moyen d'une lampe à gaz. Le chlorure de glucinium

seul se volatilise, tandis que le chlorure d'yttrium reste mélangé avec l'excès de charbon.

Dans cette méthode, il est plus facile de déterminer exactement la quantité de l'yttria que celle de la glucine. Il est facile d'enlever exactement du tube le résidu charbonné : on le traite alors par l'eau et on obtient ainsi une dissolution de chlorure d'yttrium dans laquelle on précipite l'yttria par l'ammoniaque. On doit faire remarquer que le lavage du charbon exige une très grande quantité d'eau ; il est cependant nécessaire d'incinérer complètement le charbon pour voir s'il ne reste pas un peu d'yttria comme résidu de l'incinération.

Si l'on veut déterminer la glucine, non-seulement par la perte, mais aussi directement, on doit séparer avec une lime la portion du tube dans laquelle s'est déposé le chlorure de glucinium et dissoudre avec précaution ce dernier dans l'eau. Mais comme il peut, en même temps que le gaz chlore, se volatiliser aussi des vapeurs de chlorure de glucinium, on doit faire passer le gaz chlore dans un flacon qui contient de l'eau, ou mieux une dissolution d'hydrate de potasse. — Le chlorure de glucinium ne se dissout ordinairement pas complètement dans l'eau ; en effet, lorsque, pendant sa production, on n'a pas eu soin de se préserver entièrement du contact de l'air atmosphérique, le chlorure de glucinium contient un peu de glucine. On mélange la dissolution avec une dissolution de potasse, on sursature par l'acide chlorhydrique et on précipite la glucine.

Lorsqu'on a opéré la séparation des deux bases par l'une des méthodes indiquées d'abord, on doit conseiller, du moins dans les analyses exactes, d'essayer l'yttria pour s'assurer qu'elle ne contient pas de glucine. On y arrive très bien au moyen des méthodes indiquées en dernier lieu. On peut séparer de l'yttria de très petites quantités de glucine en transformant ces deux bases en chlorures.

Séparation de l'yttria et de l'alumine.

Quoique l'yttria, récemment précipitée, se dissolve très facilement et complètement dans une dissolution de chlorure d'ammonium à la température de l'ébullition, on ne peut cependant pas opérer au moyen du chlorure d'ammonium la séparation de l'yttria et de l'alumine. Même par une ébullition prolongée, le chlorure d'ammonium n'enlève au mélange qu'un peu plus de la moitié de l'yttria.

L'yttria peut être séparée plus complètement de l'alumine au moyen de l'ébullition avec une dissolution d'hydrate de potasse. L'yttria qui ne s'est pas dissoute, contient alors de la potasse.

Une méthode convenable pour opérer la séparation des deux bases, est celle dans laquelle on traite la dissolution neutre, ou un peu acide, de ces deux bases par un excès de carbonate de baryte, en ayant soin de laisser digérer le tout à la température ordinaire, mais pendant peu de temps seulement. Il ne se précipite de cette manière que l'alumine. On lave le

précipité ainsi obtenu, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on sépare la baryte au moyen de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte et on précipite ensuite l'alumine. — Dans la dissolution, on sépare également au moyen de l'acide sulfurique la baryte dissoute et on précipite l'yttria au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse. — Si, après l'addition du carbonate de baryte, on laisse reposer le tout pendant plusieurs heures ou même plusieurs jours, il se précipite peu à peu, en même temps que l'alumine, un peu d'yttria; mais, dans cette précipitation, on doit surtout éviter une température élevée.

On peut, du reste, séparer l'yttria de l'alumine de la même manière que cela a été indiqué pour séparer l'yttria de la glucine, et spécialement au moyen de l'acide oxalique (cette méthode de séparation est celle que l'on doit employer de préférence), ou bien au moyen de l'acide tartrique comme cela a été indiqué page 85; on peut aussi opérer cette séparation au moyen du gaz chlore, après avoir mélangé les deux bases avec du charbon; le chlorure d'aluminium peut être séparé, par l'action de la chaleur, du chlorure d'yttrium non volatil, de la même manière que cela a été indiqué pour séparer le chlorure de glucinium du chlorure d'yttrium.

Lorsque, du reste, on a séparé l'alumine de l'yttria par une autre méthode que celle indiquée en dernier lieu, on doit essayer par la dernière méthode si l'yttria contient de l'alumine.

Séparation de l'yttria et de la magnésie.

On sépare ordinairement l'yttria de la magnésie au moyen de l'ammoniaque, après avoir ajouté du chlorure d'ammonium à la dissolution. Mais on obtiendrait probablement de meilleurs résultats en opérant la séparation au moyen du sulfure d'ammonium. Cependant, dans les dissolutions étendues, la séparation s'opère très bien au moyen de l'acide oxalique.

Séparation de l'yttria, de la chaux, de la strontiane, de la baryte et des oxydes alcalins.

La séparation de l'yttria et de ces bases s'opère de la même manière que la séparation de l'alumine et des mêmes bases. On doit alors se servir d'ammoniaque pour opérer la précipitation de l'yttria.

XII. — TERBIUM.

DOSAGE DU TERBIUM ET DE LA TERBINE

La terbine, comme l'yttria, est précipitée de ses dissolutions par l'hydrate de potasse, par l'ammoniaque et par l'acide oxalique et, dans la précipitation de la terbine, on doit observer les précautions qui ont été indiquées précédemment pour la précipitation de l'yttria.

SÉPARATION DE LA TERBINE.

Séparation de la terbine et de l'yttria.

La terbine, que l'on a reconnu être une partie constituante de presque toutes les yttrias obtenues jusqu'ici, n'a pas encore pu en être séparée au point de vue quantitatif. On peut l'en séparer approximativement, en ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque à la dissolution des deux bases dans l'acide chlorhydrique ; la terbine, qui est la base la moins énergique des deux, se précipite d'abord à l'état de sel basique, et c'est seulement lorsque l'on ajoute une plus grande quantité d'ammoniaque, que l'yttria, qui est une base plus énergique que la terbine, se précipite. (Mosander.)

Séparation de la terbine et des autres bases.

La séparation de la terbine des autres bases examinées jusqu'ici s'opère de la même manière que la séparation de l'yttria et des mêmes bases.

XIII. — ERBIUM.

DOSAGE DE L'ERBIUM ET DE L'OXYDE D'ERBIUM.

La détermination de l'oxyde d'erbium s'opère comme la détermination de l'yttria.

SÉPARATION DE L'OXYDE D'ERBIUM, DE L'YTTRIA ET DE LA TERBINE.

L'oxyde d'erbium a été également reconnu être une partie constituante de toutes les yttrias préparées jusqu'ici. On ne connaît pas encore de moyen d'opérer la séparation quantitative de ces trois bases. On les sépare approximativement en ajoutant peu à peu de l'ammoniaque à leur dissolution dans l'acide chlorhydrique. L'oxyde d'erbium, qui est la base la plus faible, se précipite d'abord à l'état de sel basique, la terbine se précipite ensuite, et enfin l'yttria, qui est, de ces trois bases, celle qui possède les propriétés basiques les plus fortes, se précipite la dernière. (Mosander.)

Si, d'autre part, on traite le mélange des trois bases par de l'acide nitrique excessivement faible, l'yttria se dissout d'abord ; la terbine se dissout ensuite, et enfin l'oxyde d'erbium est la base qui se dissout le plus lentement.

Comme le sulfate d'oxyde d'erbium ne s'effleurit pas même à $+ 80^{\circ}$, il peut, à l'aide de cette propriété, être séparé approximativement du sulfate de terbine qui s'effleurit déjà à environ $+ 50^{\circ}$.

Une meilleure méthode pour opérer la séparation approximative des trois bases consiste à additionner d'un peu d'acide libre la dissolution neutre de ces trois bases et à ajouter ensuite une dissolution de bioxalate de potasse, en ayant soin d'agiter fréquemment et de continuer d'ajouter du bioxalate de potasse jusqu'à ce que le précipité ne se dissolve plus. En

quelques heures, il se produit un précipité qui contient surtout de l'oxyde d'erbium, mélangé avec de la terbine et avec un peu d'yttria. On ajoute de nouveau du bioxalate de potasse tant qu'il se forme un précipité ; ce précipité est formé surtout de terbine, mélangé avec de l'yttria. Si on neutralise par un oxyde alcalin la liqueur qui reste, on obtient de l'oxalate d'yttria presque pur, mais en petite quantité. Les premiers précipités obtenus sont ceux qui présentent le plus l'aspect cristallin, et, en outre, ils tombent facilement au fond du vase, tandis que les derniers sont plus pulvérulents et se rassemblent lentement. Les premiers précipités sont toujours rougeâtres et les derniers incolores. Si on traite par un acide étendu un mélange des oxalates des trois bases, on obtient d'abord, dans la plupart des cas, un sel qui contient de l'yttria, ensuite un sel qui est plus riche en terbine, et le reste contient surtout de l'oxyde d'erbium. (Mosander.)

XIV. — CERIUM.

DOSAGE DU CERIUM ET DES OXYDES DU CERIUM.

Les oxydes du cerium, aussi bien le protoxyde que l'oxyde intermédiaire, peuvent être précipités de leur dissolution par l'ammoniaque pure ; cependant la séparation s'opère bien mieux au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse avec l'aide de la chaleur ; en effet, l'ammoniaque ne précipite presque toujours que des sels basiques. On dessèche le précipité, on le calcine et on le pèse. Si la dissolution contenait du protoxyde de cerium, ce protoxyde de cerium s'oxyde déjà en partie pendant la filtration et devient jaune ; il se transforme ainsi en oxyde intermédiaire de cerium (formé de la combinaison du protoxyde et du sesquioxyde de cerium), mais il attire aussi l'acide carbonique de l'air. — L'oxyde intermédiaire, lorsqu'il a été calciné et lorsqu'on l'a laissé ensuite refroidir, est jaunâtre avec une pointe de rougeâtre ; pendant la calcination, il est momentanément jaune foncé. Ce n'est que lorsqu'il contient du lanthane ou bien surtout du didyme, qu'il est brun. L'oxyde de cerium peut souvent ne contenir que de petites quantités de ces oxydes qui n'ont que peu d'influence sur le poids de l'oxyde de cerium et qui cependant le colorent fortement. (Rammelsberg.)

Pour pouvoir doser l'oxyde intermédiaire de cerium à un état de plus grande pureté, on le transforme en oxalate de protoxyde de cerium. On doit d'autant plus conseiller d'opérer ainsi que, dans quelques dissolutions et spécialement dans la dissolution de sulfate, la potasse peut déterminer la précipitation d'un sel basique, même lorsque l'on opère à chaud. Si la dissolution contient du protoxyde de cerium, une dissolution d'acide oxalique ou de bioxalate de potasse y produit immédiatement un précipité

blanc d'oxalate de protoxyde de cerium et la précipitation est complète, même lorsque la dissolution contient un acide libre comme l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique; il est seulement nécessaire qu'il n'y ait pas dans la liqueur une quantité trop grande de ces acides. S'il existe dans la liqueur une trop grande quantité d'acide, on doit saturer légèrement la dissolution par l'ammoniaque; en opérant ainsi, la liqueur se trouble et on doit alors y ajouter de l'acide acétique jusqu'à ce qu'elle devienne claire, et précipiter ensuite par l'oxalate d'ammoniaque. — Si, outre le protoxyde de cerium, il existe dans la liqueur de l'oxyde intermédiaire de cerium, on peut aussi le précipiter avec le temps à l'état de protoxyde de cerium, surtout lorsqu'on chauffe la dissolution; en effet, l'acide oxalique opère la réduction du sesquioxyde de cerium à l'état de protoxyde. Mais il vaut toujours mieux dans ce cas, avant d'ajouter l'acide oxalique, additionner la dissolution de cerium d'une petite quantité d'une dissolution d'acide sulfureux ou d'hydrogène sulfuré pour opérer plus sûrement la réduction de l'oxyde intermédiaire de cerium à l'état de protoxyde.

On lave l'oxalate de protoxyde de cerium avec de l'eau à la température ordinaire et on le transforme en oxyde intermédiaire Ce^3O^4 en le calcinant fortement au contact de l'air. L'oxyde de cerium ainsi obtenu n'a pas toujours exactement la composition que nous venons d'indiquer, mais il a cette composition dans la plupart des cas, et, généralement, les différences sont excessivement faibles, pourvu que l'on ait soin de chauffer, à la fin de la calcination, l'oxyde au-dessus d'une lampe dans un creuset fermé; on est encore plus sûr du résultat lorsqu'on chauffe fortement le creuset pendant quelques instants au moyen du chalumeau à gaz. En effet, lorsqu'on le chauffe pendant longtemps au contact de l'air et surtout dans un courant d'oxygène, l'oxyde intermédiaire peut absorber encore une très petite quantité d'oxygène. (Rammelsberg.)

Si l'on traite par l'eau les combinaisons salines de l'oxyde intermédiaire de cerium avec l'acide sulfurique, il se précipite un sulfate basique d'oxyde intermédiaire de cerium. Lorsqu'on le calcine, mais seulement au moyen du chalumeau à gaz, le sulfate basique se transforme aussi en oxyde intermédiaire pur; par la calcination au-dessus d'une lampe, la transformation n'est pas complète.

SÉPARATION DES OXYDES DU CERIUM. 1

Séparation des oxydes du cerium, de l'yttria et des bases (terbine et oxyde d'erbiium) qui accompagnent toujours l'yttria.

Les oxydes du cerium que l'on rencontre très fréquemment avec l'yttria peuvent, d'après *Berzelius*, en être séparés d'une manière analogue à celle par laquelle on sépare la thorine de plusieurs substances. On place dans la dissolution qui contient l'yttria et le protoxyde de cerium, et qui peut

être neutre ou un peu acide, une certaine quantité de sulfate de potasse cristallisé; le mieux est que les cristaux dépassent la surface de la dissolution afin que toutes les parties de la liqueur puissent être saturées de sulfate de potasse. Si la dissolution est concentrée, au lieu d'ajouter à la dissolution le sulfate de potasse à l'état solide, il vaut mieux y ajouter une dissolution de sulfate de potasse chaude et saturée à la température de l'ébullition, et continuer à en ajouter tant qu'il se produit encore un trouble. Le protoxyde de cerium, et aussi l'yttria, ont la propriété de se combiner avec la potasse et l'acide sulfurique pour former des sulfates doubles; mais, de ces deux sulfates doubles, celui formé par l'yttria est soluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse, tandis que celui formé par le protoxyde de cerium y est insoluble. Le précipité formé par le protoxyde de cerium est pulvérulent et possède une couleur blanche. On le laisse déposer et on le filtre au bout de vingt-quatre heures parce que la dissolution est alors saturée de sulfate de potasse; on le lave avec une dissolution concentrée de sulfate de potasse tant que la liqueur filtrée, traitée par l'ammoniaque ou par une dissolution d'hydrate de potasse, donne un précipité d'yttria que l'on puisse observer. On dissout le précipité dans de l'eau bouillante additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique (pour empêcher la séparation des sels basiques), on traite la dissolution par une dissolution de potasse pure dont on doit ajouter un excès suffisant et on fait digérer le tout à chaud; si on néglige cette précaution, le précipité peut contenir des sels basiques. Il vaut mieux cependant, dans la dissolution du sel double, précipiter le protoxyde de cerium au moyen de l'acide oxalique. Lorsque, dans la dissolution, il existe, outre le protoxyde de cerium, une quantité plus ou moins grande d'oxyde intermédiaire de cerium, on précipite également cet oxyde par le sulfate de potasse; mais lorsqu'on veut ensuite dissoudre le tout dans l'eau, il reste un résidu jaune insoluble. Ce résidu se dissout cependant dans l'acide chlorhydrique avec production d'un léger dégagement de chlore: la dissolution ainsi obtenue contient du protochlorure de cerium; après l'avoir saturée par l'ammoniaque, on peut en précipiter le protoxyde de cerium par l'acide oxalique.

La liqueur dont on a séparé le protoxyde de cerium au moyen du sulfate de potasse, contient du sulfate double d'yttria et de potasse; on en précipite l'yttria au moyen d'une dissolution de potasse et on traite l'yttria précipitée de la manière qui a été indiquée page 83. Il vaut mieux cependant dissoudre dans l'acide chlorhydrique l'yttria qui s'est précipitée par l'action de l'hydrate de potasse et la précipiter ensuite par l'acide oxalique.

La dissolution dans laquelle on précipite le protoxyde de cerium au moyen du sulfate de potasse peut être neutre, ou bien contenir une petite quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique. C'est dans le dernier cas que le protoxyde de cerium peut être précipité le plus complètement.

Si c'est l'oxyde intermédiaire de cerium calciné que l'on doit séparer de l'yttria, on les fait fondre tous deux avec du bisulfate de potasse. On

délaye avec de l'eau la masse fondue et on sépare le sulfate double d'yttria et de potasse du sulfate double de cerium et de potasse en lavant le tout avec une dissolution de sulfate de potasse. — Si, pour délayer la masse, on a employé une trop grande quantité d'eau, de telle sorte que la dissolution ne soit point saturée, on doit, ou bien y ajouter du sulfate de potasse, ou bien la concentrer par évaporation.

On ne peut pas séparer l'yttria des oxydes du cerium en dissolvant le tout dans l'acide chlorhydrique et en ajoutant à la dissolution, d'abord de l'acide tartrique et ensuite de l'ammoniaque. Il se précipite, dans ce cas, avec le tartrate d'yttria une très grande quantité de tartrate de protoxyde de cerium, tandis que, s'il n'y avait pas d'yttria, le tartrate de protoxyde de cerium resterait dissous.

Séparation des oxydes du cerium et de la thorine.

La séparation des oxydes du cerium et de la thorine présente de grandes difficultés : en effet, la thorine est précipitée par les mêmes réactifs qui précipitent le protoxyde de cerium. En présence du protoxyde de cerium, il est même difficile de reconnaître la thorine. Le meilleur moyen de reconnaître la présence de cette dernière et d'en opérer la séparation approximative, est de mélanger avec du charbon le mélange de thorine et de protoxyde de cerium, de porter ce mélange au rouge et d'y faire passer un courant de gaz chlore sec ; de cette manière, le chlorure de thorium se volatilise, tandis que le chlorure de cerium reste comme résidu mélangé avec l'excès de charbon.

Séparation des oxydes du cerium et de la glucine.

On ne peut pas bien opérer au moyen de l'hydrate de potasse la séparation des oxydes du cerium et de la glucine pour les mêmes motifs pour lesquels on ne peut pas bien séparer l'yttria de la glucine au moyen du même réactif. Du reste, la plupart des méthodes que l'on a indiquées précédemment (page 84) comme pouvant servir à opérer la séparation de l'yttria et de la glucine, peuvent aussi être employées pour opérer la séparation du protoxyde de cerium et de la glucine. On peut surtout très bien opérer la séparation du protoxyde de cerium et de la glucine au moyen de l'acide oxalique ; ce procédé est même le meilleur pour opérer la séparation des deux bases. — Le protoxyde de cerium pourrait également être séparé de la glucine au moyen du sulfate de potasse. — On peut aussi effectuer la séparation approximative du protoxyde de cerium et de la glucine au moyen d'un courant de chlore ; on mélange l'oxyde de cerium et la glucine avec du charbon, on porte le mélange au rouge et on fait passer sur ce mélange un courant de chlore, ainsi que cela a été indiqué pour l'yttria (page 85). Le chlorure de cerium, comme le chlorure d'yttrium,

est peu volatil et peut, en conséquence, être séparé du chlorure de glucinium par l'action d'une température élevée.

Séparation des oxydes du cerium et de l'alumine.

La séparation des oxydes du cerium et de l'alumine s'opère mieux par l'action de l'acide oxalique que par l'ébullition avec une dissolution d'hydrate de potasse. Le mode de séparation au moyen de l'acide oxalique doit même être préféré à celui dans lequel on emploie le sulfate de potasse pour opérer la séparation.

Séparation des oxydes du cerium et de la magnésie.

La séparation des oxydes du cerium et de la magnésie peut être opérée au moyen de l'acide oxalique ou au moyen du sulfate de potasse.

Séparation des oxydes du cerium et des oxydes alcalino-terreux.

On opère la séparation des oxydes du cerium et des oxydes alcalino-terreux au moyen de l'ammoniaque, en ayant soin d'éviter le contact de l'air.

Séparation des oxydes du cerium et des oxydes alcalins.

On peut également opérer au moyen de l'ammoniaque la séparation des oxydes du cerium et des oxydes alcalins ; on peut aussi précipiter le protoxyde de cerium au moyen de l'acide oxalique, en faisant bien attention, dans ce mode de séparation, que les oxydes alcalins forment avec un excès d'acide oxalique des sels très peu solubles et que les oxalates alcalins peuvent former avec l'oxalate de protoxyde de cerium des sels doubles insolubles ou peu solubles.

Séparation du protoxyde de cerium et du sesquioxyde de cerium ou plutôt de l'oxyde intermédiaire de cerium (1).

L'hydrate de l'oxyde intermédiaire Ce^{3O^4} se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de gaz chlore et se transforme ainsi en protochlorure de cerium. Si même on traite par l'acide chlorhydrique le sulfate correspondant à cet oxyde ainsi que sa combinaison avec le sulfate de potasse, il se produit un dégagement de chlore et l'oxyde Ce^{3O^4} est transformé en protochlorure de cerium. Lorsqu'il est calciné, l'oxyde Ce^{3O^4} n'est, presque point attaqué par l'acide chlorhydrique, surtout lorsqu'il est exempt de tout mélange avec les oxydes du lanthane et du didyme ; mais il se dissout à chaud, sans changer de composition, dans l'acide sulfurique

(1) Comme on ne peut pas, dans l'oxyde intermédiaire de cerium Ce^{3O^4} , séparer le protoxyde du sesquioxyde par aucun moyen, ni par l'eau, ni par le carbonate de baryte, ni par les autres réactifs, on doit, malgré sa composition anormale, le considérer comme un degré particulier d'oxydation du cerium.

concentré qui est étendu seulement d'une très petite quantité d'eau; si on traite cette dissolution par l'acide chlorhydrique, il se dégage du gaz chlore et il se produit du protochlorure de cerium.

De la quantité de chlore qui se dégage, on peut facilement déduire la quantité de sesquioxyde de cerium qui était combinée avec le protoxyde de cerium dans l'oxyde intermédiaire de cerium. On y arrive surtout bien par les procédés volumétriques en faisant bouillir pendant quelque temps la combinaison à analyser dans un ballon avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur se décolore et en absorbant au moyen d'une dissolution d'iodeure de potassium le chlore devenu libre. On peut ensuite déterminer l'iode devenu libre au moyen d'une dissolution d'acide sulfureux, ou mieux au moyen d'une dissolution d'hyposulfite de soude et d'une dissolution titrée d'iode; on en déduit la quantité d'oxygène que l'oxyde employé contient en plus de celui qui est nécessaire pour former du protoxyde de cerium. — On peut encore opérer, dans ce cas, l'essai de l'iode en mélangeant la substance à l'état pulvérisé avec de l'iodeure de potassium et de l'acide chlorhydrique étendu et en laissant le tout en contact à la température ordinaire dans un petit ballon qui en soit rempli et qui soit muni d'un bon bouchon; il faut avoir soin d'agiter fréquemment le tout. La liqueur brun-rouge claire est ensuite soumise à l'analyse volumétrique. (Rammelsberg.)

XV. — LANTHANE.

DOSAGE DU LANTHANE ET DE L'OXYDE DE LANTHANE.

L'oxyde de lanthane, comme le protoxyde de cerium avec lequel il se rencontre toujours dans la nature, doit être précipité de ses dissolutions, soit par l'ammoniaque, soit par une dissolution d'hydrate de potasse, soit par l'acide oxalique; l'acide oxalique est même certainement le meilleur réactif à employer. Par la précipitation au moyen de l'ammoniaque, on obtient toujours des sels basiques. Par la calcination, l'oxalate de lanthane est transformé en oxyde de lanthane qui ne se modifie plus même par une calcination prolongée.

SÉPARATION DE L'OXYDE DE LANTHANE.

Séparation de l'oxyde de lanthane et des oxydes du cerium.

On ne connaît pas de méthode qui permette de séparer avec une grande exactitude l'oxyde de lanthane des oxydes du cerium.

La méthode, proposée d'abord par *Mosander* pour opérer la séparation approximative de l'oxyde de lanthane et des oxydes du cerium, consiste à traiter à une très faible chaleur les oxydes préalablement calcinés par de

l'acide nitrique qui soit exempt d'acide nitreux et qui soit étendu de 50 à 100 parties d'eau. L'oxyde de lanthane se dissout surtout, ainsi tandis que l'oxyde de cerium reste à l'état insoluble. L'acide nitrique que l'on doit employer, doit être exempt d'acide sulfurique. En outre, les oxydes que l'on doit séparer, ne doivent pas non plus contenir d'acide sulfurique ; c'est cependant ce qui arrive souvent lorsqu'on les a précipités par l'ammoniaque ou par l'hydrate de potasse de leurs dissolutions dans l'acide sulfurique. On doit alors ajouter à la dissolution nitrique un peu de nitrate de baryte (Marignac). — On n'obtient cependant jamais de cette manière des résultats concordants lorsqu'on soumet plusieurs fois au même traitement le même mélange d'oxydes. En effet, dans les oxydes calcinés, le cerium est contenu, en partie à l'état d'oxyde intermédiaire, et en partie à l'état de protoxyde, et le rapport dans lequel les deux oxydes existent dans le mélange, est différent suivant que les deux oxydes ont été calcinés pendant plus ou moins longtemps au contact de l'air. On doit observer cependant que l'acide nitrique étendu, en réagissant sur le mélange calciné, dissout aussi du protoxyde de cerium, tandis que l'oxyde intermédiaire Ce^3O^4 y est seul insoluble.

Plus tard, *Mosander* a indiqué, pour séparer les oxydes du cerium et l'oxyde de lanthane, une autre méthode qui est la suivante : On précipite de leur dissolution dans l'acide chlorhydrique les oxydes au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, on décante la liqueur claire qui surnage le précipité et on ajoute de nouveau une dissolution concentrée d'hydrate de potasse avec laquelle on agite les oxydes précipités en faisant passer en même temps un courant de gaz chlore jusqu'à complète saturation de l'oxyde alcalin et de la liqueur ; de cette manière, le protoxyde de cerium est transformé par oxydation en oxyde intermédiaire Ce^3O^4 . Par l'action du chlore, les hydrates des oxydes changent d'aspect, leur volume diminue et il tombe au fond de la liqueur une poudre lourde, jaune-clair ou plutôt rouge-orangé, qui est un hydrate d'oxyde intermédiaire. Lorsque le chlore ne paraît plus opérer de modification, on filtre ; la liqueur que l'on obtient ainsi et qui sent fortement l'acide hypochloreux, est traitée par un excès de dissolution d'hydrate de potasse ; le précipité qui redevient jaune au contact de l'air, est soumis de nouveau à l'action du gaz chlore, et l'on obtient ainsi une nouvelle quantité d'oxyde intermédiaire de cerium. Si l'on répète cette opération cinq ou six fois, on obtient enfin une dissolution dans laquelle il se forme par l'action de l'hydrate de potasse un précipité qui ne devient pas jaune au contact de l'air et qui, agité avec de l'eau, se dissout complètement par l'action du gaz chlore sans laisser comme résidu insoluble la moindre trace d'oxyde intermédiaire de couleur jaune.

On lave l'oxyde intermédiaire de cerium ainsi obtenu et on le fait digérer à une température peu élevée avec une dissolution d'hydrate de potasse qui enlève l'acide hypochloreux. On traite ensuite par l'acide nitrique très faible qui enlève encore un reste de potasse ; on lave l'oxyde

et on le calcine. L'oxyde ainsi obtenu est de l'oxyde intermédiaire, de couleur jaune-citron.

Dans la dissolution, on précipite l'oxyde de lanthane par une dissolution d'hydrate de potasse ou par l'acide oxalique.

Une bonne méthode pour séparer l'oxyde de lanthane des oxydes du cerium, qui donne du moins un résultat approximatif, est la suivante : On traite la dissolution des oxydes par l'acide oxalique. Le protoxyde de cerium, ainsi que l'oxyde de lanthane (et aussi l'oxyde de didyme), sont ainsi complètement précipités. Si l'on veut déterminer la quantité de ces oxydes qui est contenue dans la cérine et dans la cécrite, on décompose ces minéraux par l'acide sulfurique et on en sépare l'acide silicique. On fait passer d'abord du gaz hydrogène sulfuré dans la liqueur filtrée pour séparer les métaux précipitables par ce réactif qui peuvent y être contenus, on sature approximativement la dissolution par l'ammoniaque et on y ajoute de l'acide oxalique. Outre le protoxyde de cerium et les oxydes du lanthane et du didyme, il se précipite également un peu de chaux (on doit aussi faire attention si la liqueur contient de l'yttria). On lave le précipité, on le calcine au contact de l'air et on le traite à la température ordinaire par l'acide nitrique très étendu (qui doit être exempt d'acide nitreux et d'acide sulfurique); la chaux et la plus grande partie des oxydes de lanthane et de didyme, ainsi qu'une petite quantité de protoxyde de cerium, se dissolvent ainsi. Si les oxydes calcinés contiennent des traces d'acide sulfurique, on doit ajouter à l'acide nitrique une petite quantité de nitrate de baryte. On fait digérer le résidu brun-rouge avec un mélange de parties égales d'acide sulfurique concentré et d'eau qui le dissout, et on sépare par l'action de la chaleur la plus grande partie de l'acide sulfurique libre. Si on traite par une grande quantité d'eau le résidu, il se produit un précipité de sulfate basique d'oxyde intermédiaire de cerium d'une couleur jaune de soufre, et il reste en dissolution du sulfate de lanthane et du sulfate de didyme, ainsi qu'une petite quantité de protoxyde de cerium. On doit ajouter l'eau peu à peu : en effet, si on traite le résidu en une fois par une grande quantité d'eau chaude, on peut le transformer en une masse visqueuse, transparente, ressemblant à une résine, et, à cet état, il oppose plus de résistance à l'action de l'eau. On doit ajouter assez d'eau pour que la liqueur paraisse incolore lorsque le sel basique s'est entièrement déposé. En calcinant ensuite fortement le sel basique au moyen d'un chalumeau à gaz, on peut en chasser l'acide sulfurique et obtenir ainsi de l'oxyde intermédiaire de cerium. Pour purifier complètement l'oxyde intermédiaire de cerium de toute trace d'oxyde de lanthane et d'oxyde de didyme, on peut le dissoudre encore une fois dans l'acide sulfurique et décomposer de nouveau par l'eau le sulfate d'oxyde intermédiaire de cerium ainsi obtenu. — Dans la dissolution, on précipite les oxydes de lanthane et de didyme par l'acide oxalique et, en calcinant les oxalates ainsi obtenus, on les transforme en oxydes. S'il y avait du protoxyde de cerium dans la dissolution et par

suite dans le précipité d'oxalates, il est transformé par la calcination en oxyde intermédiaire; les oxydes calcinés paraissent alors jaunés avec une pointe de rougeâtre. On les dissout de nouveau dans l'acide sulfurique et on précipite par l'action de l'eau le cerium à l'état de sulfate basique d'oxyde intermédiaire. Pour séparer les oxydes de la petite quantité de chaux qu'ils contiennent, on les dissout dans un acide, dans l'acide chlorhydrique par exemple, et on les précipite par l'ammoniaque.

Séparation de l'oxyde de lanthane et de l'yttria.

L'oxyde de lanthane donne avec le sulfate de potasse un sel double, absolument comme le protoxyde de cerium, et ce sel double est également insoluble dans une dissolution concentrée de sulfate de potasse. On peut ainsi séparer l'oxyde de lanthane de l'yttria de la même manière que cela a été indiqué pour la séparation des oxydes du cerium et de l'yttria.

Pour séparer l'oxyde de lanthane des autres oxydes terreux et des oxydes alcalins, on opère comme on l'a indiqué pour séparer les oxydes du cerium et l'yttria des mêmes bases.

XVI. — DIDYME.

DOSAGE DU DIDYME ET DE L'OXYDE DE DIDYME.

On détermine l'oxyde de didyme comme le protoxyde de cerium et l'oxyde de lanthane, au moyen de l'ammoniaque, ou au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, qui précipitent l'oxyde de didyme à l'état d'hydrate, absolument de la même manière que le protoxyde de cerium et l'oxyde de lanthane. L'hydrate d'oxyde de didyme a une couleur d'un violet-bleuâtre; mais, pendant le lavage, il absorbe l'acide carbonique de l'air et, après la dessiccation, il est d'un violet-rougeâtre; lorsqu'on l'a calciné fortement, il est au contraire presque blanc. — Il vaut mieux, ainsi que nous l'avons indiqué pour le protoxyde de cerium et pour l'oxyde de lanthane, opérer la précipitation au moyen de l'acide oxalique.

SÉPARATION DE L'OXYDE DE DIDYME.

Séparation de l'oxyde de didyme et de l'oxyde de lanthane.

On ne connaît encore aucun moyen d'opérer la séparation quantitative de l'oxyde de didyme et de l'oxyde de lanthane qui se rencontrent toujours ensemble, et qui sont toujours associés avec le protoxyde de cerium.

On peut, d'après *Mosander*, opérer de la manière suivante la séparation

approximative de l'oxyde de didyme et de l'oxyde de lanthane ; si on dissout le mélange des sulfates des deux bases dans six parties d'eau à une température qui ne doit pas dépasser 7 degrés et si on chauffe jusqu'à 40 degrés la dissolution ainsi obtenue, il se dépose une certaine quantité d'un sel de lanthane de couleur améthyste clair qui, par dix à quinze traitements successifs, devient incolore et presque pur. La dissolution de couleur améthyste que l'on a séparée du sel de lanthane, est évaporée à siccité ; on chauffe le résidu de l'évaporation jusqu'à ce que toute l'eau du sel soit chassée ; on redissout le sel par la méthode indiquée, on chauffe la dissolution jusqu'à 50 degrés, et, lorsqu'il ne se produit plus de dépôt salin, on jette le tout sur un filtre. La dissolution est alors rouge ; on l'étend d'un poids égal d'eau acidulée avec un peu d'acide sulfurique et on la laisse s'évaporer spontanément dans un endroit chaud. Il se forme ainsi plusieurs espèces de cristaux dont beaucoup ont une grosseur considérable et tombent au fond du vase. Lorsque la liqueur est réduite au sixième de son volume primitif, elle devient ordinairement jaune ; on la décante afin de la séparer de la masse cristalline qui se trouve au fond du vase ; on agite avec de l'eau bouillante les cristaux ainsi séparés et on décante immédiatement cette eau qui entraîne une certaine quantité de petits cristaux. On traite de nouveau par l'eau les gros cristaux, on acidule la dissolution avec de l'acide sulfurique, on évapore de la manière décrite et on sépare les gros cristaux rouges ; en les examinant avec soin, on reconnaît que ces cristaux sont un mélange de deux espèces de cristaux. Les uns, qui présentent l'aspect de petits prismes allongés, contiennent de l'oxyde de lanthane, de l'oxyde de didyme et de l'oxyde de cerium ; les autres, qui sont de gros cristaux rouges, sont formés de sulfate de didyme assez pur ; si on dissout ces derniers dans l'eau et si on traite la dissolution ainsi obtenue par une dissolution d'hydrate de potasse, il se précipite de l'hydrate d'oxyde de didyme.

Séparation de l'oxyde de didyme et des oxydes du cerium.

La séparation de l'oxyde de didyme et des oxydes du cerium a déjà été décrite à l'article LANTHANE (p. 94), lorsqu'on s'est occupé de la séparation de l'oxyde de lanthane et des oxydes du cerium. — Lorsqu'on a précipité par l'hydrate de potasse une dissolution qui contient de l'oxyde de didyme et du protoxyde de cerium, on peut, d'après *L.-L. Bonaparte*, séparer les oxydes ainsi précipités, en laissant d'abord l'hydrate de protoxyde de cerium se transformer par oxydation en hydrate d'oxyde intermédiaire de cerium, en dissolvant le tout dans l'acide nitrique, en séparant l'excès d'acide nitrique par une évaporation à une température peu élevée, en mélangeant le résidu avec une très petite quantité d'eau et en versant enfin goutte à goutte une dissolution saturée d'acide valérianique tant qu'il se forme un précipité. Ce précipité est du valérianate d'oxyde intermédiaire de cerium qui a une couleur jaune pâle et dont on peut séparer l'oxyde intermédiaire

de cerium par l'action d'un oxyde alcalin ou par la calcination; on peut ainsi obtenir de l'oxyde intermédiaire de cerium qui soit pur. Cette méthode de séparation se base sur ce que le valérianate d'oxyde intermédiaire de cerium est peu soluble dans l'acide nitrique étendu, tandis que le valérianate d'oxyde de didyme y est soluble, bien qu'il soit insoluble dans l'eau. On ne peut donc pas, dans une dissolution neutre, précipiter l'oxyde intermédiaire au moyen d'une dissolution de valérianate alcalin seule, parce que, alors, les deux oxydes seraient précipités. La liqueur filtrée contient de l'oxyde de didyme.

Mosander a montré que cette méthode de séparation présente le même inconvénient que presque toutes les méthodes qui ont été données pour séparer l'oxyde intermédiaire de cerium des oxydes de lanthane et de didyme, puisque la séparation n'est pas complète et n'est qu'approximative. L'oxyde de didyme dissout encore un peu d'oxyde intermédiaire de cerium. — S'il y avait de l'oxyde de lanthane, le valérianate de lanthane se précipite avec le valérianate de cerium.

Ce mode de séparation ne doit donc pas être préféré à celui dans lequel on sépare le didyme du cerium de la même manière que l'on sépare le lanthane du cerium (page 94).

Séparation de l'oxyde de didyme, de l'oxyde d'yttria et des autres oxydes.

Comme l'oxyde de didyme, de même que l'oxyde de lanthane et les oxydes du cerium, donne avec le sulfate de potasse un sel double qui est insoluble dans une dissolution concentrée de sulfate de potasse, on peut le séparer de l'yttria de la même manière que ces oxydes. — On sépare l'oxyde de didyme des autres bases de la même manière que le protoxyde de cerium, ou plutôt de la même manière que l'oxyde de lanthane.

XVII. — ZIRCONIUM.

DOSAGE DU ZIRCONIUM ET DE LA ZIRCONÉ (ACIDE ZIRCONIQUE).

La zircone est complètement précipitée de ses dissolutions par l'ammoniaque. Le précipité est volumineux; il ressemble à l'alumine et peut être lavé de la même manière, en ayant soin de le dessécher un peu avant de le laver (page 67). La dissolution d'hydrate de potasse précipite complètement aussi la zircone de ses dissolutions. — La présence des sels ammoniacaux n'est pas un obstacle à la précipitation de la zircone par l'ammoniaque ou par l'hydrate de potasse.

Comme la zircone, précipitée par l'hydrate de potasse, contient toujours de la potasse, on fait bien de dissoudre de nouveau dans l'acide chlorhydrique le précipité produit par la potasse et de précipiter de nouveau de

cette dissolution la zirconne par l'ammoniaque. Le précipité volumineux, après avoir été lavé, doit être calciné avec précaution et pesé. (Pendant la calcination, il se produit un phénomène de lumière.)

Lorsqu'on mélange la dissolution d'un sel de zirconne avec une dissolution de sulfate de potasse, la zirconne est également précipitée. Si l'on ajoute une quantité de sulfate de potasse en cristaux assez grande pour que la liqueur puisse en être saturée, la plus grande partie de la zirconne est précipitée ; la séparation complète de la zirconne s'opère lorsque l'acide contenu dans la dissolution est exactement saturé par la potasse. Il se forme ici un sulfate basique de zirconne qui contient de la potasse ; ce sulfate basique de zirconne est partiellement soluble dans l'eau pure et doit, par suite, être lavé avec de l'eau qui contient un peu d'ammoniaque. Après avoir ainsi lavé le sel basique de zirconne, on le fait bouillir avec une dissolution de potasse pure et il reste comme résidu de l'hydrate de zirconne. (Berzelius.)

La zirconne ne peut pas être précipitée complètement de ses dissolutions par le carbonate de baryte à la température ordinaire. Une portion de la zirconne reste dissoute et ne se précipite pas.

SÉPARATION DE LA ZIRCONNE.

Séparation de la zirconne et des oxydes du cerium.

Lorsque la zirconne et les oxydes du cerium se trouvent simultanément dissous dans l'acide chlorhydrique, et lorsque la dissolution est neutre ou ne contient qu'un petit excès d'acide, on peut opérer leur séparation au moyen de l'acide oxalique, qui précipite le protoxyde de cerium (ainsi que les oxydes du lanthane et du didyme) à l'état d'oxalate, tandis que la zirconne reste dissoute dans un excès d'acide oxalique.

On peut aussi séparer la zirconne des oxydes du cerium au moyen de l'acide tartrique et de l'ammoniaque, de la même manière que l'on sépare la zirconne de l'yttria.

Séparation de la zirconne et de l'yttria.

Le meilleur mode d'opérer la séparation de la zirconne et de l'yttria est de précipiter l'yttria au moyen de l'acide oxalique qui la précipite complètement (page 83) ; si l'on ajoute un petit excès d'acide oxalique, la zirconne reste dissoute.

On peut encore opérer la séparation de ces deux bases, en ajoutant, à la dissolution qui les contient, de l'acide tartrique et ensuite de l'ammoniaque. L'yttria se précipite ainsi complètement à l'état de tartrate d'yttria, tandis que la zirconne reste dissoute et n'est pas précipitée par l'ammoniaque lorsqu'il y a de l'acide tartrique dans la liqueur. Lorsqu'il n'y a que de petites quantités d'yttria, la liqueur sursaturée par l'ammoniaque reste d'abord claire : mais au bout de quelque temps (lorsqu'il n'y a que des traces d'yttria, au bout de quelques heures seulement), il se dépose un

précipité. On laisse reposer le tout pendant environ vingt-quatre heures, et on jette le précipité sur un filtre. Pendant le lavage de ce précipité, il s'en dissout une petite quantité dans l'eau ; il faut donc, pour le laver, se servir d'une dissolution de tartrate d'ammoniaque qui ne soit pas trop étendue. On dessèche le précipité et on en opère la combustion au contact de l'air pour incinérer complètement tout le charbon de l'acide tartrique ; il reste alors de l'yttria pure comme résidu.

Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du tartrate d'yttria, on ne peut déterminer la zircone qu'en évaporant à siccité et en calcinant peu à peu la masse desséchée dans un creuset de platine, jusqu'à ce que le charbon provenant de la combustion de l'acide tartrique soit complètement incinéré, en ayant soin que, pendant la calcination, l'air atmosphérique ait complètement accès. S'il n'y avait aucune partie constituante fixe dans la dissolution, la zircone reste comme résidu. Il est du reste toujours bon de dissoudre dans l'acide sulfurique concentré la zircone ainsi obtenue, après l'avoir calcinée ; on étend d'eau la dissolution et on en précipite la zircone par l'ammoniaque. — Pour dissoudre dans l'acide sulfurique la zircone calcinée, on doit opérer dans une petite capsule de platine et on chauffe jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique commence à se volatiliser ; la zircone est alors dissoute.

De ces deux modes de séparation, c'est celui dans lequel on emploie l'acide oxalique que l'on doit préférer.

Séparation de la zircone et de la thorine.

La séparation de la zircone et de la thorine peut être opérée au moyen de l'acide oxalique comme la séparation de la zircone et de l'yttria.

Séparation de la zircone et de la glucine.

La séparation de la zircone et de la glucine peut être opérée au moyen d'une dissolution concentrée d'hydrate de potasse par laquelle on traite à la température ordinaire la dissolution des deux bases. La glucine se dissout et la zircone reste insoluble. On doit éviter une élévation de température et une trop longue digestion.

Séparation de la zircone et de l'alumine.

La séparation de la zircone et de l'alumine s'opère au moyen d'une dissolution concentrée d'hydrate de potasse dont on ajoute un excès à la dissolution des deux bases. On favorise la réaction en chauffant le tout ; on peut même chauffer jusqu'à l'ébullition. Il est bon de faire bouillir encore une fois avec de l'hydrate de potasse la zircone qui ne s'est pas dissoute, pour en séparer toute l'alumine. On lave la zircone, on la dissout dans l'acide chlorhydrique et on la précipite de la dissolution par l'ammoniaque.

Séparation de la zirconé et de la magnésie.

Pour opérer la séparation de la zirconé et de la magnésie, on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution des deux bases dans l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou l'acide sulfurique, et on fait bouillir jusqu'à ce qu'on ne puisse plus reconnaître à l'odeur aucun dégagement d'ammoniaque libre. Si la dissolution ne contient pas d'acide libre, on ajoute à la dissolution, avant de faire bouillir, du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque. La zirconé est complètement précipitée, tandis que la magnésie reste dissoute.

Séparation de la zirconé et des oxydes alcalino-terreux.

La séparation de la zirconé et des oxydes alcalino-terreux s'opère en traitant la dissolution par l'ammoniaque qui ne précipite que la zirconé. On jette sur un filtre la zirconé en la préservant du contact de l'air. Mais il vaut mieux dissoudre les bases dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique, saturer la dissolution par l'ammoniaque et faire bouillir jusqu'à ce que l'ammoniaque libre en excès se soit volatilisée. La liqueur filtrée contient alors les oxydes alcalino-terreux.

Séparation de la zirconé et des oxydes alcalins.

La séparation de la zirconé et des oxydes alcalins s'opère au moyen de l'ammoniaque.

XVIII. — MANGANÈSE.

DOSAGE DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Le protoxyde de manganèse peut être précipité par la plupart des réactifs qui précipitent la magnésie dont il se rapproche par ses propriétés chimiques. Le réactif que l'on emploie ordinairement pour précipiter le protoxyde de manganèse, est le carbonate de potasse; mais il vaut mieux encore employer le carbonate de soude parce qu'il est plus facile d'obtenir ce dernier exempt d'acide silicique. Le carbonate de protoxyde de manganèse ne forme pas, comme le carbonate de magnésie, un sel double insoluble avec le carbonate de soude.

Dans la précipitation du protoxyde de manganèse par les carbonates alcalins, il est nécessaire d'observer quelques-unes des précautions qui ont été expliquées avec détail lorsqu'on s'est occupé du dosage de la magnésie. Il est bon de chauffer la liqueur après avoir ajouté le carbonate alcalin, mais il n'est pas nécessaire d'opérer la précipitation à la température de l'ébullition. On n'a pas besoin non plus d'évaporer jusqu'à siccité

à une température élevée la liqueur que l'on a séparée du protoxyde de manganèse par filtration.

Le carbonate de protoxyde de manganèse est insoluble dans l'eau; il peut, par suite, être mieux lavé que le carbonate de magnésie. Après qu'il a été lavé, on le dessèche, on le calcine dans un creuset de platine et on le pèse. Par la calcination à l'air, le carbonate de protoxyde de manganèse perd son acide carbonique et se transforme en oxyde intermédiaire de manganèse (Mn^3O^4) de couleur brune; pour que cette transformation s'effectue, il est nécessaire et suffisant de calciner le carbonate de manganèse à une température rouge. Du poids de l'oxyde intermédiaire, on déduit alors la quantité de protoxyde lorsque le manganèse était contenu à cet état dans la substance à analyser. — L'oxyde intermédiaire de manganèse est un degré d'oxydation déterminé du manganèse qui ne se modifie pas par la calcination lorsqu'on opère cette calcination au contact de l'air et lorsque, pendant la calcination et pendant le refroidissement qui s'opère lentement, l'oxyde n'est soumis à l'action d'aucun gaz qui puisse en opérer une réduction partielle.

On a proposé de déterminer, dans les précipités de manganèse, la quantité de manganèse en y transformant par l'action du gaz hydrogène le manganèse en protoxyde de manganèse. Non-seulement cette méthode est un peu plus compliquée, mais en outre elle n'est pas aussi exacte que la détermination du manganèse à l'état d'oxyde intermédiaire. En effet, le protoxyde de manganèse se modifie facilement lorsqu'il est exposé au contact de l'air à la température ordinaire et passe à un degré d'oxydation plus élevé même pendant qu'on le pèse; ce n'est que lorsqu'il a été exposé à une température rouge-blanc qu'il peut se conserver pendant quelque temps au contact de l'air.

Si la liqueur dont on doit précipiter le protoxyde de manganèse contient des quantités considérables de chlorure d'ammonium ou d'autres sels ammoniacaux, on doit la faire bouillir avec un excès de carbonate alcalin jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer d'odeur d'ammoniacque. Par une ébullition prolongée, surtout lorsque les dissolutions sont très concentrées et lorsqu'il n'y a que de petites quantités de manganèse, le carbonate de protoxyde de manganèse, qui est de couleur blanche, s'oxyde et devient brun. On le lave et on le calcine; le résidu de la calcination est de l'oxyde intermédiaire de manganèse.

Lorsque la liqueur contient des sels ammoniacaux, on doit avoir soin de la faire bouillir avec une quantité de carbonate alcalin suffisante pour que les sels ammoniacaux soient complètement décomposés, parce que sans cela, il pourrait rester dans la dissolution une certaine quantité, souvent très faible, de protoxyde de manganèse qui ne se précipiterait pas.

Le protoxyde de manganèse, comme la magnésie, est précipité par une dissolution d'hydrate de potasse. Le précipité, qui est de l'hydrate de protoxyde de manganèse, paraît d'abord blanc; mais, même pendant qu'on le lave sur le filtre, il attire l'oxygène de l'air, change rapidement de couleur

et devient brun-noirâtre à la surface. Par une forte calcination, on transforme également ce précipité en oxyde intermédiaire.

On ne se sert cependant que dans un petit nombre de cas d'hydrate de potasse pour opérer la précipitation du protoxyde de manganèse; on préfère ordinairement le carbonate alcalin; en effet, l'hydrate de protoxyde de manganèse, précipité par l'hydrate de potasse, se transforme complètement, par un contact prolongé avec l'air atmosphérique, en hydrate de sesquioxyde de manganèse, qui ne se transforme en oxyde intermédiaire de manganèse que par une calcination plus intense que celle qui est nécessaire pour opérer la transformation du carbonate de protoxyde de manganèse en oxyde intermédiaire.

Lorsque le protoxyde de manganèse se trouve dans une liqueur dans laquelle il n'y a aucune autre substance dont on doive déterminer la quantité et qui ne contienne, outre le protoxyde de manganèse, aucune autre partie constituante fixe, on peut le doser à l'état de sulfate; cependant ce mode de dosage n'est pas aussi bon pour le protoxyde de manganèse que pour la magnésie. En effet, lorsqu'on calcine le sulfate de protoxyde de manganèse au contact de l'air, il perd une petite quantité de son acide sulfurique, et il peut arriver par suite que, après la calcination, une petite quantité du sel ne puisse plus se dissoudre dans l'eau. Mais la quantité du sel qui ne se dissout plus est très faible lorsqu'on ne calcine que légèrement le sulfate de protoxyde de manganèse, et, dans un très grand nombre de cas, on peut facilement doser de cette manière le protoxyde de manganèse. Le mode d'opérer est du reste entièrement le même que celui qui a été décrit pour la magnésie (page 41). Il est bon d'éviter ici un très grand excès d'acide sulfurique; en effet, il serait difficile de le séparer sans qu'il se produisit de perte; si, cependant, il existe dans la dissolution un grand excès d'acide sulfurique, on doit d'abord évaporer le tout dans une capsule de platine.

Lorsqu'on veut déduire le protoxyde de manganèse de la quantité de sulfate de protoxyde de manganèse obtenue, et lorsqu'on craint que la calcination ait été un peu trop forte et qu'il se soit volatilisé un peu d'acide sulfurique, on peut déterminer très exactement la quantité réelle de manganèse que contient le sel calciné en le transformant en sulfure de manganèse. Cette transformation s'opère très facilement de la manière suivante: On recouvre le creuset de porcelaine D (on peut aussi se servir d'un creuset de platine) dans lequel la calcination a eu lieu, d'un petit couvercle de platine percé en son milieu d'un trou dans lequel passe un tube de porcelaine mince ou un tube de platine (un tube de verre est moins convenable à employer dans ce cas) qui pénètre dans le creuset de manière que l'ouverture du tube se trouve placée à quelque distance du fond du creuset; le tube est mis en communication avec un appareil susceptible de fournir un dégagement de gaz hydrogène sec. Le tout est disposé comme dans la figure 1. L'hydrogène est produit par l'appareil A, dont nous avons donné la description dans la première partie (ANALYSE

QUALITATIVE, pages 791 et 820) : il est desséché dans le flacon B par l'acide sulfurique concentré et dans l'appareil C par le chlorure de calcium. Lorsqu'on veut faire l'expérience, on place sur le creuset le couvercle qui ne doit pas s'y adapter hermétiquement, de manière que le gaz puisse

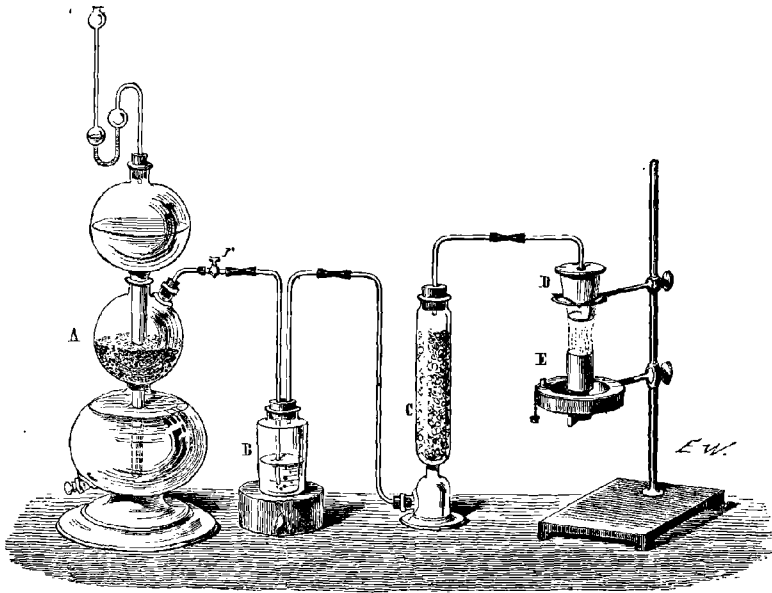


Fig. 1.

passer entre le couvercle et le creuset. — Après avoir calciné le sulfate de protoxyde de manganèse, on le mélange avec du soufre en poudre et on l'expose à une température rouge intense, en faisant passer en même temps dans le creuset un courant de gaz hydrogène sec (au lieu de chauffer le creuset au moyen d'une lampe à alcool à double courant, ainsi que cela est indiqué dans la figure ci-jointe, on peut se servir avec avantage d'une lampe à gaz comme celle représentée fig. 2, page 113) ; on doit avoir soin de faire refroidir complètement le tout dans une atmosphère de gaz hydrogène. On peut mélanger le résidu avec une nouvelle quantité de soufre, et calciner de nouveau le mélange dans un courant de gaz hydrogène pour voir si le poids du creuset reste le même : ce qui est à peine nécessaire. De la quantité du sulfure de manganèse MnS (qui est d'une couleur vert clair, qui n'absorbe rapidement ni l'eau, ni l'oxygène de l'air, et qui, par suite, peut être pesé exactement) que l'on obtient ainsi, on déduit la quantité de manganèse.

Dans un grand nombre de cas, soit que le manganèse existe dans la dissolution à l'état de protoxyde ou à l'état de sesquioxyde, on le précipite à l'état de sulfure de manganèse au moyen du sulfure d'ammonium, pour

le séparer ainsi d'autres substances. Lorsque la dissolution est acide, on la neutralise par l'ammoniaque que l'on peut même ajouter en excès; lorsqu'il se forme ainsi un précipité de protoxyde de manganèse ou de sesquioxyde de manganèse, cela n'a aucun inconvénient. On ajoute du sulfure d'ammonium; de cette manière, le manganèse est transformé en sulfure de manganèse qui se dépose lentement sous la forme d'un précipité rouge-chair qui prend souvent une légère nuance de rougeâtre. Après que le sulfure de manganèse s'est déposé, on doit le filtrer immédiatement et le laver sans interruption avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfure d'ammonium. Si l'on néglige ces précautions, le sulfure de manganèse s'oxyde à la surface et prend une couleur brune; en même temps, il se forme un peu de sulfate de protoxyde de manganèse qui peut être dissous par l'eau de lavage lorsqu'elle ne contient pas un peu de sulfure d'ammonium. Pour eau de lavage, on doit employer un mélange d'environ 20 grammes d'eau et de 4 ou 5 gouttes de sulfure d'ammonium.

Par suite de la rapidité de l'oxydation du sulfure de manganèse, il est impossible de le dessécher et de déduire de son poids la quantité du manganèse. En outre, on ne peut pas, en calcinant le sulfure de manganèse au contact de l'air, le transformer complètement en oxyde intermédiaire; par le grillage du sulfure de manganèse, il se forme, outre l'oxyde intermédiaire, une quantité plus ou moins grande de sulfate de manganèse qui, soumis au rouge intense, ne perd pas son acide sulfurique ou ne le perd que partiellement.

Le sulfure de manganèse se dissout au contraire avec une grande facilité dans les acides faibles et dans les acides très étendus. On met dans un verre à expérience le sulfure d'ammonium encore humide, sans le dessécher, et on y ajoute de l'acide chlorhydrique étendu. On chauffe très légèrement le verre jusqu'à ce que la liqueur ne sente plus l'hydrogène sulfuré, on filtre et on précipite dans la liqueur filtrée le protoxyde de manganèse au moyen d'un carbonate alcalin. — On peut aussi décomposer par l'acide sulfurique étendu le sulfure de manganèse encore humide et doser dans la liqueur filtrée le manganèse à l'état de sulfate de protoxyde de manganèse.

Lorsqu'on a précipité le protoxyde de manganèse de ses dissolutions au moyen du sulfure d'ammonium à l'état de sulfure de manganèse, on peut y déterminer le manganèse d'une manière bien plus facile qu'en dissolvant le sulfure dans l'acide chlorhydrique et en précipitant dans la dissolution ainsi obtenue le protoxyde de manganèse au moyen du carbonate de soude. Pour cela, on lave le sulfure de manganèse précipité, on le dessèche et on le met dans un petit creuset de porcelaine, après l'avoir mélangé avec un peu de soufre en poudre; on porte le mélange au rouge et on fait passer en même temps sur ce mélange un courant d'hydrogène sec, de la manière qui a été indiquée page 104, lorsqu'il a été question de la transformation du sulfate de protoxyde de manganèse en sulfure

de manganèse. On incinère le filtre séparément et on ajoute la cendre au précipité de sulfure de manganèse desséché que l'on a placé dans le creuset. Il est entièrement indifférent ici que le précipité de sulfure de manganèse soit devenu entièrement brun par l'oxydation qui a pu se produire si le sulfure de manganèse encore humide a été exposé au contact de l'air.

On doit cependant éviter autant que possible de séparer le manganèse à l'état de sulfure de manganèse et on ne doit employer ce moyen que lorsqu'on ne peut opérer d'aucune autre manière la séparation du manganèse et des substances avec lesquelles il est mélangé. Le sulfure de manganèse n'est pas entièrement insoluble, principalement dans les dissolutions qui contiennent une grande quantité de sels ammoniacaux. On ne peut souvent pas, par cette raison, précipiter de très petites quantités de manganèse au moyen du sulfure d'ammonium, et le sulfure de manganèse, lorsqu'il est en petite quantité, ne se dépose souvent qu'au bout d'un temps très long.

On peut encore déterminer, dans une liqueur, la quantité de protoxyde de manganèse en le transformant en sesquioxyde de manganèse que l'on peut précipiter complètement par l'ammoniaque, par l'hydrate de potasse et même par le carbonate de baryte ; ce mode de dosage du manganèse est même très bon à employer. On opère la transformation du protoxyde de manganèse en sesquioxyde au moyen d'un courant de gaz chlore que l'on fait passer dans la dissolution. Cependant, par l'action du gaz chlore sur la dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse, le protoxyde de manganèse ne s'y transforme que difficilement et en très petite quantité en sesquioxyde qui se dépose ; on obtient d'autant plus de sesquioxyde que la dissolution du sel de protoxyde de manganèse est plus étendue, que l'acide qui est combiné avec le protoxyde de manganèse est plus faible et que la température à laquelle est soumise la dissolution, pendant que l'on y fait passer le gaz, est plus élevée. On peut cependant transformer complètement tout le protoxyde de manganèse en sesquioxyde de manganèse et précipiter ce dernier de la dissolution, en saturant la liqueur de chlore et en ajoutant un excès d'une base énergique qui transmet son oxygène au protoxyde en se transformant elle-même en chlorure. Plus la base ajoutée est forte, plus la dissolution de protoxyde de manganèse est étendue et plus la dissolution était chaude pendant le passage du courant de chlore, plus l'oxydation du protoxyde de manganèse est complète et plus le degré d'oxydation obtenu est élevé. En sursaturant au moyen de l'hydrate de potasse une dissolution de ce genre, il se précipite du peroxyde noir de manganèse, tandis que l'ammoniaque forme un précipité qui est d'abord jaune-clair et qui devient plus foncé au bout de quelque temps, mais qui ne devient ordinairement jamais aussi foncé que celui qui est produit par l'hydrate de potasse. Les carbonates et les bicarbonates de potasse et de soude produisent d'abord des précipités presque blancs qui deviennent bruns par un contact prolongé ou par l'action de la

chaleur. Si l'on ajoute du carbonate de baryte à la dissolution, elle ne se modifie pas d'abord, mais il s'y produit au bout de quelque temps un précipité brun d'hydrate de sesquioxyde de manganèse. Par l'action de l'hydrate de potasse, de l'ammoniaque et du carbonate de baryte, la totalité du manganèse est précipitée à l'état de peroxyde ou à l'état de sesquioxyde (même lorsque le protoxyde de manganèse est combiné avec un acide très énergique, comme l'acide sulfurique, par exemple) pourvu seulement que la dissolution soit suffisamment étendue et pourvu qu'elle contienne beaucoup de gaz chlore; mais s'il n'en est pas ainsi, et si surtout on emploie l'ammoniaque et le carbonate de baryte pour opérer la précipitation, il se produit des précipités de couleur plus claire et la liqueur filtrée contient une quantité plus ou moins grande de manganèse à l'état de protoxyde. Si l'on fait passer le courant de chlore pendant trop longtemps, il peut, par la sursaturation au moyen d'une base et par un contact prolongé, se former de l'acide hypermanganique. Il se produit toujours de l'acide hypermanganique, en quantité même très considérable, lorsqu'on ajoute la base à la dissolution de protoxyde de manganèse (le protoxyde de manganèse se sépare alors à l'état d'hydrate comme par l'action d'une dissolution d'hydrate de potasse) et lorsqu'on fait passer ensuite le gaz chlore dans la liqueur. [On ne doit pas, après avoir ajouté d'abord de l'ammoniaque à la dissolution de manganèse, y faire passer du gaz chlore, parce qu'il pourrait se produire du chlorure de nitrogène (chlorure d'azote) qui est très dangereux.]—Il est bon d'ajouter de l'acétate de soude à la dissolution dans laquelle on veut faire passer le manganèse à un degré supérieur d'oxydation au moyen du gaz chlore. Il ne se forme ordinairement pas alors de l'acide hypermanganique; mais, dans la dissolution saturée de gaz chlore, les degrés supérieurs d'oxydation du manganèse se produisent plus aisément lorsqu'on sature cette dissolution par une base.

Comme tous les degrés supérieurs d'oxydation du manganèse peuvent, lorsqu'on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique, être transformés en protoxyde que l'on peut faire passer à l'état de sesquioxyde en l'oxydant au moyen du chlore, on possède ainsi le moyen de séparer facilement, soit à l'état de protoxyde, soit à l'état de sesquioxyde, les combinaisons oxygénées du manganèse des autres bases avec lesquelles elles pourraient être mélangées. Si, par suite, le manganèse est en présence de bases fortes et si on veut le séparer de ses bases, on le transforme en sesquioxyde; si, au contraire, le manganèse se trouve en présence de bases peu énergiques, on réduit préalablement le manganèse à l'état de protoxyde, lorsqu'il n'est pas déjà dans la liqueur à cet état.

On ne peut pas faire passer le protoxyde de manganèse à un degré d'oxydation plus élevé en traitant sa dissolution par l'acide nitrique, même avec l'aide de la chaleur. On ne peut y arriver qu'en ajoutant de l'oxyde puce de plomb et en traitant le tout par l'acide nitrique (ou par l'acide sulfurique); l'oxyde puce de plomb perd ainsi de l'oxygène qui s'unit au

protoxyde de manganèse. Il se produit alors des dissolutions de sesquioxyde de manganèse de couleur rouge-pourpre.

DOSAGE DU SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.

Si le manganèse existe dans une liqueur à l'état de sesquioxyde ou à l'état de sesquichlorure, on peut le précipiter complètement au moyen de l'ammoniaque; il n'y a que lorsque le sesquioxyde de manganèse est combiné avec l'acide phosphorique que l'on ne peut pas en opérer ainsi la précipitation (ANALYSE QUALITATIVE, page 77). Le sesquioxyde de manganèse est précipité complètement par l'ammoniaque, même en présence d'une grande quantité de sels ammoniacaux. Si on calcine le sesquioxyde de manganèse ainsi précipité, on le transforme en oxyde intermédiaire; mais on doit, pour opérer cette transformation, employer une chaleur plus intense que celle qui est nécessaire pour transformer le carbonate de protoxyde de manganèse en oxyde intermédiaire et on doit calciner jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids.

D'après *Deville*, on peut facilement déterminer avec certitude, à l'état de sulfate de protoxyde de manganèse, tous les degrés d'oxydation plus élevés du manganèse. On les traite par l'acide nitrique et on ajoute de l'acide oxalique dans lequel ils se dissolvent à une température peu élevée. On additionne le tout d'un peu d'acide sulfurique, on évapore, on calcine et on pèse le sulfate de protoxyde de manganèse; on en déduit la quantité du composé oxygéné du manganèse.

Si on suppose que le sesquioxyde de manganèse précipité par l'ammoniaque n'est pas complètement pur, ou bien si l'on veut analyser du sesquioxyde de manganèse naturel ou de l'hydrate de sesquioxyde de manganèse, on doit traiter par l'acide chlorhydrique la substance à analyser. Le sesquioxyde de manganèse se dissout dans cet acide avec l'aide de la chaleur en se transformant en protochlorure de manganèse et en donnant naissance à un dégagement de chlore (souvent alors il reste comme résidu insoluble des substances étrangères qui ne se dissolvent pas dans l'acide chlorhydrique et qui rendaient le sesquioxyde de manganèse impur); dans la dissolution, on peut rechercher et déterminer, outre le protoxyde de manganèse, les autres substances qui pouvaient s'y trouver.

La quantité du manganèse et celle de l'oxygène, contenues dans le sesquioxyde de manganèse et surtout dans l'hydrate de sesquioxyde de manganèse que l'on trouve dans la nature et que l'on confond souvent avec le peroxyde de manganèse avec lequel il est souvent mélangé, quelquefois dans un but frauduleux, peuvent du reste être déterminées de la même manière que dans le peroxyde de manganèse. — La détermination directe de l'eau dans l'hydrate de sesquioxyde préparé artificiellement ou dans l'hydrate de sesquioxyde que l'on rencontre dans la nature s'effectue de la même manière que la détermination de l'eau dans l'hydrate de peroxyde de manganèse (voy. plus loin page 112).

Dans les combinaisons qui ne sont pas trop difficilement solubles dans l'acide chlorhydrique, on peut facilement découvrir lequel des deux degrés d'oxydation y existe. S'il se dégage du gaz chlore lorsqu'on chauffe, cela indique que la combinaison contenait du sesquioxyde de manganèse. S'il n'en est pas ainsi, cela indique que la combinaison contenait du protoxyde. S'il y a en même temps du protoxyde et du sesquioxyde, il n'est pas facile de reconnaître dans la combinaison la présence du protoxyde. — Si la combinaison n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique ou si elle n'est pas décomposable par cet acide, comme cela a lieu par exemple dans plusieurs des silicates qui se rencontrent dans la nature, il est difficile ou même impossible de reconnaître avec certitude de cette manière la présence du sesquioxyde. On doit, dans ce cas, après avoir réduit la substance en poudre aussi fine que possible, la faire fondre à l'abri du contact de l'air avec de l'acide phosphorique sirupeux; de très petites quantités de sesquioxyde colorent de cette manière la masse fondue en rouge, tandis que les combinaisons du protoxyde ne déterminent pas de coloration (ANALYSE QUALITATIVE, pages 72 et 76). Du reste, on admet ordinairement que le manganèse est contenu à l'état de protoxyde dans les silicates, même lorsque leur couleur rouge ou brune pourrait faire supposer qu'ils contiennent du sesquioxyde. Il est impossible, dans ce cas, de déduire par différence la quantité d'oxygène contenue dans le sesquioxyde de manganèse; le résultat obtenu est au moins très incertain. Mais, par la fusion avec l'acide phosphorique, on obtient facilement un résultat plus sûr. — On peut aussi, d'après Berzelius, obtenir des indications positives, lorsqu'on décompose la combinaison par l'acide fluorhydrique qui forme toujours un fluorure correspondant au degré d'oxydation du manganèse. L'acide fluorhydrique décompose même les combinaisons qui ne sont pas décomposées ou ne sont décomposées que très difficilement par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'il y a du protoxyde, on obtient une combinaison de couleur blanche ou de couleur rose-rouge pâle qui est peu soluble dans les acides; lorsqu'il y a du sesquioxyde au contraire, on obtient une combinaison soluble, de couleur rouge foncée, qui, lorsqu'on évapore l'acide en excès, donne une masse sirupeuse, de couleur rouge-noir, qui cristallise souvent en cristaux noirs.

Pour déterminer avec une grande certitude la quantité d'oxygène dans une combinaison du manganèse décomposable par l'acide chlorhydrique, on doit se servir de la méthode volumétrique indiquée par *Bunsen*: on pèse dans un petit ballon quelques décigrammes de la substance à analyser réduite en poudre fine, on remplit d'acide chlorhydrique concentré le petit ballon jusqu'aux deux tiers, on chauffe et on fait passer le gaz chlore qui se dégage dans une dissolution d'iodure de potassium en fermant le ballon au moyen d'un bouchon auquel est adapté un tube à dégagement. Un atome d'oxygène dans la combinaison du manganèse sépare de l'acide chlorhydrique un équivalent de chlore (un double atome), et cet équivalent de chlore sépare lui-même de la dissolution d'iodure de potassium

un équivalent d'iode qui reste dissous dans l'excès de dissolution d'ioduré de potassium ; la dissolution, qui était d'abord incolore, devient brune. L'iode devenu libre peut être déterminé au moyen d'une dissolution d'acide sulfureux ou mieux au moyen d'une dissolution d'hyposulfite de soude et d'une dissolution titrée d'iode ; on en déduit la quantité d'oxygène que la combinaison oxydée du manganèse a perdue pour se transformer en protoxyde ou plutôt en protochlorure de manganèse. — Dans la partie spéciale de cet ouvrage où il sera question des méthodes volumétriques, nous indiquerons les précautions que l'on doit observer dans la pratique de cette méthode.

Ce procédé d'analyse volumétrique peut être modifié de la manière suivante : On dissout la combinaison du manganèse (supposons, par exemple, que ce soit du peroxyde de manganèse naturel) dans l'acide chlorhydrique, simultanément avec un excès déterminé de protoxyde de fer qui est transformé en sesquioxyde par le chlore devenu libre. L'excès de protoxyde de fer est déterminé au moyen de l'hypermanganate de potasse. Tant qu'il y a un peu de protoxyde de fer en excès, il ne peut pas se dégager de trace de chlore libre. On emploie le protoxyde de fer à l'état de sulfate de protoxyde de fer cristallisé, ou bien on dissout dans l'acide chlorhydrique une quantité déterminée de fer métallique. D'après *Mohr*, la combinaison de protoxyde de fer dont il est le plus convenable de se servir, est le sulfate double d'ammoniaque et de protoxyde de fer à l'état cristallisé dont 2 atomes sont complètement oxydés de cette manière par un atome de peroxyde de manganèse. Ce sel double s'oxyde par l'action de l'air moins facilement que le sulfate de protoxyde de fer.

Si la combinaison est une combinaison pure de manganèse et d'oxygène, on peut déterminer par cette méthode avec une grande exactitude et avec une grande facilité la quantité d'oxygène que la combinaison contient en plus de la quantité nécessaire pour former du protoxyde. On peut s'assurer très bien par cette méthode si l'oxyde intermédiaire obtenu par la calcination est pur et s'il est d'une composition exacte, ou si, par suite de la présence d'autres corps, sa composition s'est modifiée essentiellement par la calcination au contact de l'air.

Si, notamment, l'oxyde intermédiaire de manganèse était mélangé avec des oxydes du type R^2O^3 , et si on les calcine ensemble au contact de l'air, la composition de l'oxyde intermédiaire n'est pas modifiée ; si, au lieu de l'oxyde intermédiaire, c'est le sesquioxyde de manganèse qui est mélangé avec un ou plusieurs oxydes du type R^2O^3 , il est transformé, par la calcination, en oxyde intermédiaire de la même manière que cela aurait lieu s'il était pur et s'il n'était mélangé avec aucune substance étrangère. On doit observer, cependant, que, dans les essais qui ont été faits pour arriver à cette conclusion, on n'a opéré que sur l'alumine, la glucine et le sesquioxyde de fer.

Mais si l'oxyde intermédiaire est mélangé avec des bases du type RO et

si l'on calcine le mélange au contact de l'air, l'oxyde intermédiaire est transformé ainsi en sesquioxyde de manganèse qui, lorsqu'il est en combinaison avec une ou plusieurs bases énergiques, ne perd pas d'oxygène par une calcination très intense et n'est pas alors transformé en oxyde intermédiaire. Il est nécessaire pour cela que la base forte soit en excès, ou du moins qu'il y en ait assez pour que la combinaison $RO + Mn^2O^3$ puisse se former. Si, au lieu de l'oxyde intermédiaire, c'est le sesquioxyde de manganèse ou l'hydrate de sesquioxyde de manganèse, mélangé avec une base forte, que l'on soumet à la calcination, la composition de l'oxyde n'est pas modifiée.

Si on mélange l'oxyde intermédiaire (ou le sesquioxyde de manganèse) avec un excès d'une base à l'état de carbonate qui, comme la baryte dans le carbonate de baryte, ne perde pas son acide carbonique par la calcination lorsqu'elle n'est pas mélangée avec l'oxyde intermédiaire (ou avec le sesquioxyde) de manganèse, l'oxyde intermédiaire est transformé en sesquioxyde (le sesquioxyde de manganèse ne subit pas de modification), et il se sépare du carbonate une quantité d'acide carbonique assez grande pour que la combinaison $RO + Mn^2O^3$, et, dans le cas de la baryte, $BaO + Mn^2O^3$, puisse se former; cette combinaison reste alors mélangée avec l'excès de carbonate. (Krieger.)

DOSAGE DU PEROXYDE DE MANGANÈSE.

Pour déterminer dans le peroxyde de manganèse ou dans son hydrate, lorsqu'on peut les analyser tous deux à l'état de pureté, la quantité de manganèse qu'ils contiennent, on opère comme avec le sesquioxyde de manganèse. On transforme la combinaison en oxyde intermédiaire, en la calcinant jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids, ce qui exige une calcination plus intense et plus prolongée que pour la transformation du carbonate de protoxyde de manganèse en oxyde intermédiaire; ou bien on dissout avec l'aide de la chaleur le peroxyde dans l'acide chlorhydrique et, dans la dissolution de protoxyde de manganèse obtenue, on précipite le manganèse à l'état de protoxyde de manganèse au moyen du carbonate alcalin. Il vaut mieux cependant déterminer la quantité d'oxygène contenu dans le peroxyde au moyen de la méthode volumétrique de *Bunsen* tout à fait de la même manière que cela a été indiqué pour le sesquioxyde et pour l'oxyde intermédiaire de manganèse.

On doit observer ici que l'oxyde intermédiaire de manganèse est le seul qui ne se modifie pas par la calcination au contact de l'air. Le protoxyde de manganèse et le carbonate de protoxyde de manganèse peuvent facilement être transformés en oxyde intermédiaire, lorsqu'on les calcine dans un creuset de platine au-dessus d'une lampe en ne mettant pas d'obstacle à l'accès de l'air atmosphérique. Le peroxyde et le sesquioxyde de manganèse ne se transforment en oxyde intermédiaire que par une calcination prolongée. On doit, dans ce cas, calciner et peser jusqu'à ce que le poids

du creuset ne se modifie plus. En outre, plus la combinaison a été réduite en poudre fine, plus sa transformation en oxyde intermédiaire s'opère facilement par la calcination.

Lorsqu'on veut, dans le peroxyde de manganèse, déterminer l'eau directement, et non par la perte, et lorsqu'on veut déterminer en même temps la quantité de peroxyde, on opère de la manière suivante : On dessèche complètement à 100° l'hydrate de peroxyde de manganèse après l'avoir réduit en poudre fine et on en introduit dans un petit ballon *a* de la forme ci-jointe (fig. 2) une quantité déterminée, autant que l'on doit

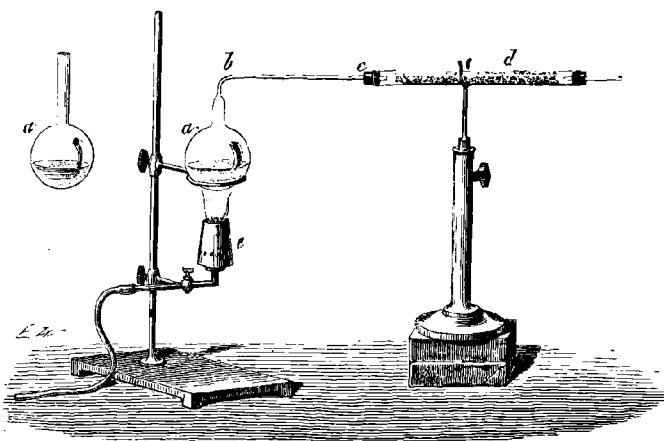


Fig. 2.

en employer pour opérer l'analyse. Ce petit ballon a été soufflé dans une portion d'un tube de verre qui doit être fort et d'un verre peu fusible ; on pèse le ballon. On met dans ce ballon le peroxyde de manganèse bien desséché et on le pèse de nouveau. On étire en pointe le col du ballon, à environ un demi-pouce de la partie sphéroïdale et on le recourbe en même temps de manière qu'il présente la forme indiquée dans la figure ci-jointe. On pèse de nouveau l'appareil et on le met en communication avec un tube à chlorure de calcium *d* pesé d'avance de manière que la pointe du tube *y* soit hermétiquement adaptée au moyen d'un bon bouchon. Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on chauffe la partie sphéroïdale *a* pendant quelque temps au moyen d'une lampe. Toute l'eau du peroxyde et une portion de son oxygène se dégagent ainsi. En chauffant avec une petite lampe, on chasse dans le tube à chlorure de calcium toute l'eau qui aurait pu se condenser dans la partie effilée, ce qui réussit très bien à cause du dégagement de gaz oxygène qui se produit en même temps. On sépare le tube à chlorure de calcium du ballon en faisant fondre en *b*, afin de peser le tube à chlorure de calcium avec la partie du petit tube qui y est adaptée ; en effet, une goutte d'eau reste souvent attachée à l'extrémité du petit tube. On dessèche cette partie effilée du petit tube et on la pèse. On

pèse également la partie sphéroïdale *a*, après en avoir préalablement cassé la pointe effilée; comme, en effet, la partie sphéroïdale *a* contient de l'air dilaté, son poids pourrait être erroné si, avant de peser, on ne cassait pas la pointe effilée pour laisser rentrer l'air. On ajoute au poids du ballon ainsi obtenu le poids de la portion du petit tube qui a été desséchée et on détermine par la perte de poids la somme des poids de l'oxygène et de l'eau qui se sont dégagés. L'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium *d*, après que l'on en a déduit le poids de la portion du petit tube qui a été desséchée, donne la quantité d'eau. — Il n'est cependant pas possible de transformer complètement ainsi le peroxyde de manganèse en oxyde intermédiaire. Pour y arriver, on verse dans un petit creuset de platine l'oxyde chauffé dans le ballon (il faut autant que possible chauffer la totalité de l'oxyde dans le creuset de platine, parce qu'il peut arriver que, par une calcination insuffisante dans le ballon, toutes les portions du peroxyde n'aient pas perdu des quantités égales d'oxygène; il faut en retrancher seulement la petite quantité qui adhère au verre) et on calcine à une température rouge intense, jusqu'à ce que, par des pesées répétées, on se soit assuré qu'il ne se produit plus de perte de poids et que le peroxyde s'est complètement transformé en oxyde intermédiaire. De la quantité d'oxygène qui s'est dégagée dans le ballon et dans le creuset de platine, on déduit la quantité de peroxyde.

On détermine tout à fait de la même manière la quantité d'eau contenue dans l'hydrate de sesquioxyde de manganèse tant dans celui qui a été préparé artificiellement que dans celui que l'on trouve dans la nature. On emploie ce dernier en poudre très fine, et il est en outre, nécessaire d'analyser l'oxyde intermédiaire obtenu par la calcination afin de s'assurer de sa pureté.

On ne doit jamais négliger d'opérer ainsi l'analyse de l'oxyde intermédiaire et on ne doit notamment pas omettre d'essayer cet oxyde au moyen du papier de tournesol rouge préalablement humecté, afin de voir s'il le bleuit, ce qui arrive fréquemment et ce qui vient de ce que l'hydrate de peroxyde contenait de l'oxyde alcalin fixe, ce que l'on ne suppose ordinairement pas.

On n'analyse généralement pas de cette manière le peroxyde de manganèse naturel dont on se sert dans les arts; en effet, il est alors peu important de connaître la quantité de manganèse qu'il contient; on veut bien moins, lorsqu'on fait l'analyse, déterminer la quantité réelle de peroxyde de manganèse que la quantité d'oxygène que le peroxyde de manganèse contient en plus de celle qui est nécessaire pour former du protoxyde de manganèse. — On emploie pour cela plusieurs méthodes qui remplissent plus ou moins bien le but que l'on se propose.

Lorsque le peroxyde de manganèse est mélangé avec des carbonates terreux, ce qui arrive fréquemment, la détermination, dans la plupart des cas, est inexacte. On doit, alors, réduire la substance en poudre fine et la faire digérer pendant quelque temps avec de l'acide nitrique étendu

qui doit être exempt d'acide chlorhydrique et qui n'agit pas sur le peroxyde de manganèse. Pour les besoins des arts, on doit souvent déterminer le poids des carbonates terreux qui étaient mélangés avec le peroxyde de manganèse ; la meilleure manière d'opérer cette détermination est la suivante : après que l'on a traité par l'acide nitrique étendu et lorsque cet acide ne dissout plus rien même par une digestion prolongée, on dessèche à la température de l'ébullition de l'eau et on pèse ; la différence de poids donne la quantité de carbonates terreux qui s'est dissoute.

Outre la méthode volumétrique, une des meilleures méthodes à employer pour opérer l'analyse du peroxyde de manganèse est celle qui a été indiquée par *Frésenius* et *Will*, et qui est une modification des méthodes de *Berthier* et de *Thomson* ; elle s'appuie sur ce que l'acide oxalique libre, en réagissant sur le peroxyde de manganèse (ou même sur le sesquioxyde de manganèse), forme de l'oxalate de protoxyde de manganèse ; sur ce qu'un oxalate neutre, lorsqu'il a été préalablement additionné d'acide sulfurique, forme, en réagissant sur le peroxyde de manganèse, du sulfate de protoxyde de manganèse, et sur ce que, dans les deux cas, il se dégage en même temps de l'acide carbonique. De la quantité d'acide carbonique, on déduit la quantité de peroxyde de manganèse pur contenue dans le peroxyde de manganèse du commerce dont on doit faire l'analyse.

Pour cet essai, on emploie deux petits ballons A et B qui peuvent contenir environ de 60 à 80 grammes d'eau, et qui doivent être d'un verre mince, afin qu'ils ne soient pas d'un poids trop considérable ; le second B peut être un peu plus petit que A. On met en A la quantité (environ 2 à 3 grammes) de peroxyde de manganèse à analyser que l'on a préalablement réduite en une poudre très fine, que l'on a desséchée en la maintenant pendant quelque temps à une température de 100 degrés et que l'on a pesée exactement. On introduit en outre dans le ballon A 2 parties et demie d'oxalate neutre de potasse (obtenu par la sursaturation de l'oxalate acide de potasse du commerce au moyen du carbonate de potasse et par la cristallisation de la dissolution), ou bien une quantité un peu moindre d'oxalate neutre de soude, et on additionne le tout d'une quantité d'eau assez grande pour que le ballon A soit rempli jusqu'au tiers. Dans le ballon B, on introduit de l'acide sulfurique concentré de manière à l'en remplir jusqu'à la moitié. On munit les deux ballons de bouchons dans lesquels passent deux tubes. L'extrémité supérieure du tube *a* est fermée avec un petit tampon de cire afin de ne pas permettre l'entrée de l'air, mais son extrémité inférieure, qui va presque jusqu'au fond de la liqueur, est ouverte. Le tube *c*

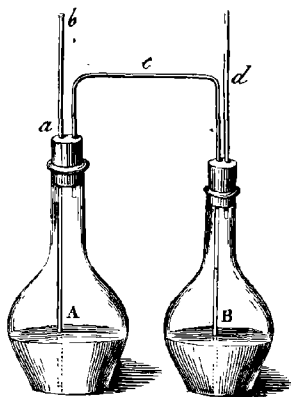


Fig. 3.

qui réunit les deux ballons et dont l'une des extrémités pénètre presque jusqu'au fond du vase B, tandis que l'autre extrémité ne pénètre dans le vase A que de quelques lignes au-dessous du bouchon, a ses deux extrémités ouvertes. On tare exactement tout l'appareil sur une balance, ce qui se peut très bien, puisque, lorsqu'on emploie du verre aussi mince que possible, on peut arriver à ce que l'appareil ne pèse qu'environ 100 grammes.

On adapte alors à l'extrémité du tube *d* un bouchon percé (dans le but seulement de ne pas humecter avec les lèvres l'extrémité du tube) et on aspire un peu d'air hors de l'appareil. Il passe ainsi un peu d'acide sulfurique en A et il se dégage immédiatement du gaz acide carbonique qui, pour sortir du flacon B, ne peut passer que par le tube *d* : la vapeur d'eau que le gaz entraîne avec lui est absorbée par l'acide sulfurique du flacon B. Lorsque le dégagement de l'acide carbonique s'arrête, on aspire de nouveau et on fait arriver encore un peu d'acide sulfurique dans le flacon A. Au bout d'un quart d'heure ou d'une demi-heure, le dégagement du gaz cesse ordinairement; la couleur de la liqueur, qui était souvent d'abord rougeâtre, a disparu, et la poudre de peroxyde de manganèse a perdu sa couleur noire. On aspire alors une quantité d'air encore plus grande pour introduire dans le flacon A une quantité d'acide sulfurique encore plus grande, afin que la liqueur contenue dans ce flacon s'échauffe et afin que l'acide carbonique que cette liqueur pourrait tenir en dissolution, soit chassé; on enlève en *a* le petit tampon de cire, on fait passer au travers de l'appareil un courant d'air atmosphérique afin d'en chasser tout l'acide carbonique et on pèse l'appareil. La perte de poids indique la quantité d'acide carbonique qui s'est dégagée; du poids de cet acide carbonique, on déduit la quantité de peroxyde de manganèse contenue dans le peroxyde de manganèse naturel. Deux atomes d'acide carbonique correspondent à un atome de peroxyde de manganèse.

Lorsque le peroxyde de manganèse naturel contient, outre le peroxyde de manganèse, une quantité plus ou moins grande de sesquioxyle de manganèse ou plutôt d'hydrate de sesquioxyle de manganèse, on considère toujours comme uni au manganèse sous forme de peroxyde l'oxygène qui y est contenu en plus de celui qui est nécessaire pour former du protoxyde.

Cette méthode donne des résultats très exacts. Cependant, dans le cas où le peroxyde de manganèse du commerce contient des carbonates terreux, ce qui arrive fréquemment, mais dans ce cas-là seulement, le résultat obtenu est inexact. Il est alors nécessaire, ainsi que cela a déjà été observé, de purifier aussi bien que possible le peroxyde de manganèse au moyen de l'acide nitrique étendu, avant d'en faire l'analyse.

Lorsqu'on n'a pas à sa disposition une balance qui puisse peser un poids de plus de 100 grammes, et lorsqu'on veut opérer l'analyse avec une balance qui ne puisse peser qu'un poids d'environ 50 à 60 grammes, on peut modifier légèrement l'appareil de la manière suivante : On met

en A la quantité de peroxyde de manganèse pesée d'avance et on ajoute la quantité convenable d'oxalate de potasse et d'eau. En B, on met de l'acide sulfurique qui est étendu d'un volume égal d'eau. L'appareil, avec le tube à chlorure de calcium C, ne pèse que de 50 à 60 grammes. Lorsque l'appareil est exactement taré, on le penche et on fait couler en A une quantité d'acide sulfurique plus ou moins grande suivant que l'on penche plus ou moins. L'acide carbonique qui se dégage passe par le tube C dans lequel l'eau se dépose. Après que l'on a fait passer peu à peu presque tout l'acide sulfurique de B en A et lorsque le dégagement de gaz a complètement cessé, on aspire par l'extrémité D à laquelle on a adapté un bouchon percé pour ne pas l'humecter avec les lèvres, et on fait passer ainsi de l'air atmosphérique au travers de l'appareil. — La perte de poids donne l'acide carbonique qui s'est dégagé; de la quantité d'acide carbonique, on déduit la quantité de peroxyde de manganèse.

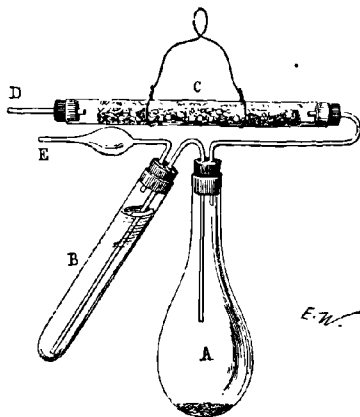


Fig. 4.

La méthode de *Frésenius* et de *Will* a le grand avantage que, si le peroxyde de manganèse contient du sesquioxyde de fer ou plutôt de l'hydrate de sesquioxyde de fer, la présence de ces substances n'a aucune influence sur l'exactitude du résultat.

Une seconde méthode qui est aussi très convenable pour analyser rapidement le peroxyde de manganèse du commerce, est celle qui s'appuie sur ce que le chlore qui s'en dégage lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique, forme du protochlorure de cuivre, lorsqu'on le met en contact avec un excès de cuivre. Cette méthode a été indiquée par *Fuchs* pour le dosage du sesquioxyde de fer et a été appliquée par *Fikentscher* à l'analyse du peroxyde de manganèse.

On pèse une quantité de peroxyde de manganèse d'environ 3 à 4 grammes, on la réduit en poudre fine et on la dessèche à 100°. On la met ensuite dans un ballon dont l'ouverture puisse être fermée avec un bouchon dans lequel passe un tube de verre étroit. On verse sur le peroxyde de manganèse un peu d'eau, on introduit dans le ballon environ 30 grammes de cuivre bien décapé en lames qui ne soient pas trop minces : on pèse exactement une certaine quantité de ce cuivre ; on ajoute autant d'acide chlorhydrique qu'il est nécessaire pour dissoudre le peroxyde de manganèse ; on ferme immédiatement le ballon avec le bouchon et on bouche l'ouverture du tube avec un petit tampon de cire. On laisse d'abord le tout en contact pendant quelque temps à la température ordinaire ; on fait digérer le peroxyde de manganèse à chaud jusqu'à ce qu'il se dis-

solvent et on fait enfin bouillir pendant quelque temps, après avoir préalablement enlevé du tube le tampon de cire. Aussitôt que l'on cesse de faire bouillir, on referme immédiatement le tube avec le tampon de cire. Pendant que le manganèse se dissout, il ne doit se dégager aucune trace de chlore, ce qui arriverait si on employait un acide chlorhydrique très concentré et si l'on chauffait tout à coup fortement. Après le refroidissement, on enlève les lames de cuivre, on les lave bien avec de l'eau, on les dessèche et on les pèse. De la perte de poids du cuivre, on déduit la quantité de peroxyde de manganèse contenue dans le peroxyde de manganèse du commerce. Deux atomes du cuivre correspondent à un atome de peroxyde de manganèse.

Le protochlorure de cuivre formé se dissout en partie dans l'acide chlorhydrique et se dépose en partie au fond du ballon sous forme de poudre blanche. Si une certaine quantité de protochlorure de cuivre adhère fortement aux lames de cuivre, on les traite par l'acide chlorhydrique un peu étendu et on les lave ensuite immédiatement avec de l'eau. Si l'on veut empêcher entièrement que le protochlorure de cuivre ne se dépose, on peut mettre dans le ballon du chlorure de sodium avec lequel le protochlorure de cuivre forme un sel double soluble.

Cette méthode ne donne ordinairement pas des résultats aussi exacts que celle qui a été décrite précédemment, mais elle présente cet avantage qu'il n'y a pas d'inconvénient à ce que le peroxyde de manganèse contienne des carbonates terreux.

On doit observer que l'on obtient par cette méthode un résultat inexact lorsque le peroxyde de manganèse contient une quantité considérable de sesquioxyle de fer; en effet, on pourrait obtenir alors une quantité trop grande de peroxyde de manganèse parce que le sesquichlorure de fer produit se transformerait en protochlorure de fer aux dépens du cuivre. On doit, dans ce cas, essayer une seconde fois le peroxyde de manganèse, en faisant bouillir dans un ballon ouvert avec de l'acide chlorhydrique une quantité de peroxyde de manganèse aussi forte que précédemment jusqu'à ce que tout le chlore se soit dégagé, en ajoutant une quantité de cuivre en lames pesée d'avance, en fermant ensuite le ballon avec un bouchon et en opérant comme il a été indiqué précédemment. On obtient, dans ce second essai, une légère perte de poids du cuivre que l'on déduit de celle obtenue dans le premier essai; la différence est alors la quantité de cuivre qui a été réellement transformée en protochlorure de cuivre par l'action de la combinaison oxygénée du manganèse. De la quantité de protochlorure de cuivre ainsi déterminée, on déduit la quantité de peroxyde de manganèse.

L'exactitude des résultats obtenus dans ces deux méthodes et la rapidité avec laquelle on peut exécuter l'analyse, doivent leur assurer la préférence sur toutes les autres que l'on peut par suite s'abstenir d'indiquer ici.

Dans tous les degrés supérieurs d'oxydation du manganèse, on peut déterminer facilement et rapidement la totalité du manganèse; pour cela,

on en pèse une certaine quantité, on la réduit en poudre, on la mélange avec du soufre en poudre et on l'expose à une température rouge dans un petit creuset de porcelaine en y faisant passer en même temps un courant d'hydrogène d'après la méthode qui a été indiquée page 105. On répète l'opération jusqu'à ce que le poids du creuset ne change plus. On obtient ainsi du sulfure de manganèse MnS . De la quantité de sulfure ainsi obtenue, on déduit la quantité de manganèse. On suppose ici que la combinaison ne contienne, outre le manganèse, aucun autre métal ni aucun acide fixe qui ne puisse pas ou ne puisse que difficilement être modifié et volatilisé par l'action du soufre.

SÉPARATION DU PROTOXYDE DE MANGANÈSE ET DES AUTRES BASES.

Comme le protoxyde de manganèse n'est pas précipité par l'ammoniaque lorsque la dissolution contient une très grande quantité de chlorure d'ammonium ou d'autres sels ammoniacaux, on sépare ordinairement, au moyen de l'ammoniaque, le protoxyde de manganèse des bases qui sont complètement précipitées par l'ammoniaque, en ayant soin qu'il y ait dans la liqueur une quantité suffisante de sels ammoniacaux. Même lorsque l'on pourrait opérer de cette manière une séparation complète, ce qui ne peut arriver que très rarement, on devrait avoir soin de filtrer rapidement en se préservant du contact de l'air parce que, dans la dissolution ammoniacale, le protoxyde de manganèse a une grande tendance à passer à un degré supérieur d'oxydation et à se séparer à l'état de sesquioxyde. Cette circonstance présentait souvent autrefois un très grave inconvénient pour l'analyse des combinaisons qui contenaient du manganèse et mettait souvent dans la nécessité de séparer par un essai spécial de très petites quantités de manganèse de beaucoup de substances que l'on avait séparées l'une de l'autre. Si, en effet, après la précipitation d'une base, il se forme du sesquioxyde de manganèse dans la liqueur pendant la filtration, ce sesquioxyde se mélange avec le précipité qui devient ainsi impur. Il était, par suite, souvent difficile d'opérer en une seule fois la séparation complète du manganèse et des autres substances, bien que ce soit cependant ce que l'on doit chercher à obtenir. On indiquera plus loin comment on peut opérer la séparation complète du manganèse.

Séparation du protoxyde de manganèse et de la zircone.

La méthode que l'on emploie ordinairement pour opérer la séparation du protoxyde de manganèse et de la zircone est d'ajouter à la dissolution de ces deux substances de l'acide tartrique et de l'ammoniaque en excès ; il ne se produit pas de précipité, mais si on ajoute du sulfure d'ammonium, le manganèse est précipité à l'état de sulfure de manganèse. La méthode de séparation est tout à fait analogue à celle qui sera indiquée plus loin pour séparer la zircone des oxydes du fer. On doit seulement

observer ici que, ainsi que cela a déjà été indiqué, le manganèse n'est souvent pas précipité complètement par le sulfure d'ammonium à l'état de sulfure de manganèse. On doit, du reste, dans ce cas, après avoir ajouté le sulfure d'ammonium, laisser reposer le tout pendant quelque temps (pendant au moins vingt-quatre heures) dans un flacon fermé parce que, dans ce cas, le sulfure de manganèse ne se dépose que très lentement. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de manganèse, on ne peut déterminer la zircone qu'en évaporant à siccité et en calcinant la masse desséchée au contact de l'air jusqu'à ce que le charbon de l'acide tartrique soit complètement incinéré.

Peut-être réussirait-on mieux à opérer la séparation de la zircone et du protoxyde de manganèse en dissolvant les deux bases dans l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou l'acide sulfurique et en faisant bouillir la dissolution ainsi obtenue. Pendant l'ébullition, on sature la dissolution par l'ammoniaque et on fait bouillir jusqu'à ce que l'on ne puisse plus sentir à l'odeur aucun dégagement d'ammoniaque libre. Si la dissolution des deux bases ne contient pas d'acide libre, on y ajoute du chlorure d'ammonium avant de faire bouillir et on y verse de l'ammoniaque pendant l'ébullition. De cette manière, on évite la transformation par oxydation du protoxyde de manganèse en sesquioxyde de manganèse dans la liqueur ammoniacale. La zircone est alors précipitée, tandis que le protoxyde de manganèse reste dissous.

On ne peut pas réussir à séparer la zircone du protoxyde de manganèse au moyen du carbonate de baryte, parce que le carbonate de baryte ne précipite pas complètement la zircone.

Séparation du protoxyde de manganèse et des oxydes du cerium, du lanthane et du didyme.

La séparation du protoxyde de manganèse et des oxydes du cerium, du lanthane et du didyme peut s'opérer en précipitant ces derniers au moyen du sulfate de potasse dans une dissolution qui peut être même légèrement acide et en lavant le précipité avec une dissolution de sulfate de potasse; le protoxyde de manganèse reste alors en dissolution. On pourrait aussi opérer la séparation du protoxyde de manganèse et des oxydes indiqués plus haut en précipitant au moyen de l'acide oxalique les oxydes du cerium, du lanthane et du didyme dans une dissolution très étendue; le protoxyde de manganèse reste alors dissous et peut être précipité au moyen du carbonate de soude dans la dissolution. Si la dissolution est concentrée et aussi neutre que possible, il peut se séparer, surtout par un contact prolongé, un peu d'oxalate de protoxyde de manganèse.

Séparation du protoxyde de manganèse et de l'yttria.

On peut séparer ces deux bases en traitant leur dissolution étendue par l'acide oxalique qui ne précipite que l'yttria.

On peut, sans contredit, séparer aussi l'yttria du protoxyde de manganèse en faisant passer du gaz chlore dans la dissolution étendue et chaude des deux bases que l'on a préalablement additionnée d'acétate de soude. Il se forme une dissolution rouge-pourpre d'acide hypermanganique et un précipité noir de peroxyde de manganèse. On ajoute alors avec précaution un excès d'ammoniaque et on fait bouillir, en ayant soin de renouveler l'eau évaporée, jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer d'odeur d'ammoniaque libre; l'yttria se dissout, tandis que le sesquioxyle et le peroxyde de manganèse que l'on peut facilement laver avec de l'eau chaude, restent comme résidu insoluble; on dessèche ce résidu et on le calcine pour le transformer en oxyde intermédiaire.

Séparation du protoxyde de manganèse et de la thorine.

On sépare la thorine du protoxyde de manganèse au moyen de l'acide oxalique, de la même manière que le protoxyde de cerium et l'yttria.

Séparation du protoxyde de manganèse et de la glucine.

On sépare ordinairement le protoxyde de manganèse de la glucine au moyen de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium. On doit cependant observer que, même lorsqu'il y a beaucoup de chlorure d'ammonium dans la liqueur, l'ammoniaque précipite avec la glucine un peu de protoxyde de manganèse. On peut déjà reconnaître ce fait à ce que la glucine précipitée se colore bientôt légèrement en brun au contact de l'air, ce qui vient de ce que la petite quantité de protoxyde de manganèse précipitée est transformée en oxyde par l'action de l'oxygène de l'air. On doit redissoudre au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse la glucine précipitée, en ayant soin d'opérer à la température ordinaire; le sesquioxyle de manganèse reste alors comme résidu insoluble; on doit opérer comme pour la séparation de la magnésie et de la glucine au moyen de l'ammoniaque, ainsi que cela a été indiqué page 80.

Si l'on ajoute de l'acide tartrique et ensuite de l'ammoniaque à la dissolution qui contient à la fois de la glucine et du protoxyde de manganèse, il ne se produit pas de précipité; mais si on traite par le sulfure d'ammonium, on peut précipiter le protoxyde de manganèse à l'état de sulfure de manganèse. Dans la liqueur filtrée, on peut séparer la glucine en évaporant cette liqueur jusqu'à siccité et en calcinant le résidu de la dessiccation. On opère comme cela a été indiqué pour le mode de séparation analogue du protoxyde de manganèse et de la zircone au moyen de l'acide tartrique et du sulfure d'ammonium (page 119.)

Séparation du protoxyde de manganèse et de l'alumine.

On opère ordinairement la séparation de l'alumine et du protoxyde de manganèse au moyen de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium; mais

on éprouve ici les mêmes difficultés que pour la séparation de la glucine et du protoxyde de manganèse; il se précipite, en même temps que l'alumine, un peu de protoxyde de manganèse, même lorsque la dissolution contient des quantités considérables de chlorure d'ammonium; par le contact de l'air, ce protoxyde de manganèse se transforme rapidement en sesquioxyle de manganèse et colore l'alumine en brun.

On peut, au contraire, opérer très bien la séparation de l'alumine et du protoxyde de manganèse en ajoutant à la dissolution qui les contient une dissolution de chlorure d'ammonium, en faisant bouillir le tout et en ajoutant ensuite de l'ammoniaque. Si la dissolution qui contient les deux bases est acide et si surtout elle contient une grande quantité d'acide chlorhydrique libre, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium. Lorsqu'on a fait bouillir la dissolution chlorhydrique, on peut être sûr que la dissolution contient tout le manganèse à l'état de protoxyde, ce qui est surtout important ici. Pendant l'ébullition, on sursature par l'ammoniaque et on fait bouillir jusqu'à ce que l'on ne puisse plus observer d'odeur d'ammoniaque. L'alumine est alors entièrement précipitée et le manganèse reste dans la dissolution à l'état de protoxyde. On n'a pas besoin ici de préserver complètement le tout du contact de l'air; en effet, comme la dissolution ne contient pas d'ammoniaque libre, le protoxyde de manganèse ne peut pas être transformé en sesquioxyle par le contact de l'air. L'alumine précipitée présente cependant une pointe très faible de rougeâtre, comme cela a lieu ordinairement pour les sels de protoxyde de manganèse cristallisés; ce qui vient de ce que l'alumine contient une très petite quantité de manganèse. Si on la dissout dans l'acide chlorhydrique avec l'aide de la chaleur et si on traite la dissolution bouillante par l'ammoniaque de la même manière que cela a été indiqué précédemment, la pointe de rougeâtre que présente l'alumine précipitée devient encore plus faible; il est cependant difficile de faire disparaître entièrement cette pointe de rougeâtre. La quantité de manganèse que contient l'alumine est, du reste, si faible, qu'on ne peut pas la découvrir au moyen du chalumeau; cette alumine, lorsqu'elle a été calcinée, paraît même entièrement blanche. — Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'alumine, on précipite le protoxyde de manganèse au moyen du carbonate de soude.

Le protoxyde de manganèse peut aussi être séparé de l'alumine au moyen du carbonate de baryte de la même manière que la magnésie de l'alumine (page 68).

On peut encore séparer l'alumine du protoxyde de manganèse comme la glucine, en ajoutant de l'acide tartrique à la dissolution, en sursaturant par l'ammoniaque, ce qui ne produit pas de précipité, et en ajoutant du sulfure d'ammonium qui précipite le manganèse à l'état de sulfure de manganèse.

On ne peut pas arriver à séparer l'alumine du protoxyde de manganèse au moyen de l'oxyde puce de plomb en employant la méthode qui sera

décrite plus loin pour séparer le protoxyde de manganèse de la magnésie, de la chaux et des autres bases fortes.

Mais on peut séparer le protoxyde de manganèse de l'alumine au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse dont on ajoute un excès à la dissolution des deux bases ; on fait ensuite bouillir le tout. Même lorsque, dans la dissolution, on a oxydé le protoxyde de manganèse au moyen du chlore, on peut, en sursaturant par l'hydrate de potasse et en faisant chauffer, séparer l'alumine du sesquioxyde de manganèse qui s'est produit.

Ces dernières méthodes ne doivent cependant pas être préférées aux méthodes indiquées en premier lieu.

Séparation du protoxyde de manganèse et de la magnésie.

La séparation du protoxyde de manganèse et de la magnésie s'opère ordinairement de la manière suivante : On ajoute à la dissolution des deux bases une quantité de chlorure d'ammonium assez grande pour que, en additionnant le tout d'ammoniaque, il ne se produise plus de précipité. Si la dissolution est acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium, pourvu que, en saturant par l'ammoniaque, il se produise une quantité suffisante d'un sel ammoniacal. On ajoute une quantité de sulfure d'ammonium assez grande pour que tout le protoxyde de manganèse soit précipité à l'état de sulfure de manganèse. Lorsqu'on n'a pas ajouté une quantité trop petite de sulfure d'ammonium, le sulfure de manganèse précipité ne contient pas de magnésie. On laisse reposer le tout pendant quelque temps à l'abri du contact de l'air, et, lorsque le précipité s'est complètement déposé, on filtre. On ne doit pas filtrer trop tôt, parce que la totalité du sulfure de manganèse ne se dépose que lentement. On traite ensuite le sulfure de manganèse comme cela a été décrit avec détail page 106.

La liqueur, filtrée et séparée ainsi du sulfure de manganèse, contient la totalité de la magnésie. On acidule ordinairement d'abord la liqueur avec de l'acide chlorhydrique pour détruire l'excès de sulfure d'ammonium et on fait digérer le tout pendant quelque temps à une faible chaleur jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'odeur d'hydrogène sulfuré. On filtre la liqueur pour en séparer le soufre qui s'est déposé, et on détermine dans cette liqueur la magnésie de préférence en sursaturant par l'ammoniaque et en ajoutant une dissolution de phosphate de soude.— Il n'est cependant pas absolument nécessaire de décomposer préalablement le sulfure d'ammonium, mais on peut précipiter directement la magnésie au moyen du phosphate de soude dans la liqueur que l'on a séparée du sulfure de manganèse par filtration, bien que, par le contact de l'air, il se soit décomposé du sulfure d'ammonium et bien que la liqueur soit ainsi devenue trouble.

Souvent aussi, on précipite en même temps la magnésie et le protoxyde de manganèse par le carbonate de potasse ; on les dissout dans l'acide

chlorhydrique et on les précipite de la manière qui vient d'être indiquée.

Cette méthode de séparation du protoxyde de manganèse et de la magnésie était surtout employée lorsque la quantité du premier était considérable. Mais si la magnésie ne contenait que de petites quantités de protoxyde de manganèse, on avait déjà observé autrefois que les deux bases ne pouvaient pas être séparées avec une grande certitude par la méthode que nous venons de décrire.

La meilleure méthode pour séparer la magnésie du protoxyde de manganèse, surtout lorsqu'il n'y a que de petites quantités de magnésie, est sans contredit la suivante : On étend d'une quantité convenable d'eau la liqueur dans laquelle les deux bases sont en dissolution, on y ajoute de l'acétate de soude, on la fait chauffer et on y fait passer, pendant qu'elle est chaude, un courant de gaz chlore. La dissolution, devenue rouge-pourpre est sursaturée par l'ammoniaque ; on la fait chauffer jusqu'à l'ébullition et on continue à faire bouillir jusqu'à ce qu'on ne puisse plus sentir une forte odeur d'ammoniaque. — Si la quantité de magnésie contenue dans la dissolution est très considérable, et si la liqueur ne contient pas assez de sels ammoniacaux ou si elle est excessivement peu acide, on ajoute du chlorure d'ammonium, on fait bouillir et on sursature par l'ammoniaque. On continue à faire bouillir, jusqu'à ce qu'on ne puisse plus sentir d'odeur d'ammoniaque libre. Le sesquioxyde de manganèse se sépare ainsi exempt de magnésie et peut être facilement lavé au moyen de l'eau chaude. On le dessèche et on le calcine fortement pour le transformer en oxyde intermédiaire. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sesquioxyde de manganèse, on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Lorsqu'on a traité par le gaz chlore la dissolution des deux bases préalablement étendue, on peut précipiter également le sesquioxyde de manganèse par le carbonate de baryte. Mais il faut alors que la dissolution ne soit pas chaude et on ne doit pas ajouter d'acétate de soude. Après l'addition du carbonate de baryte, on doit laisser reposer le tout pendant quelque temps à la température ordinaire et ne filtrer que lorsque le précipité, agité fréquemment, reste fortement brun. Si l'on a maintenu le tout pendant trop longtemps en contact, ce qui a pu produire un peu d'hypermanganate de baryte, et si, par suite, la liqueur a pris une couleur rouge-pourpre plus ou moins prononcée, on doit ajouter quelques gouttes d'ammoniaque ; de cette manière, la coloration disparaît peu à peu. Lorsque la liqueur est devenue incolore, on la filtre. La liqueur filtrée contient de la magnésie que l'on peut précipiter à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, après avoir préalablement séparé au moyen de l'acide sulfurique la baryte dissoute. On traite le résidu brun par l'acide chlorhydrique dans lequel le sesquioxyde de manganèse se dissout avec l'aide de la chaleur en donnant naissance à un dégagement de chlore. Après avoir séparé la baryte au moyen de l'acide sulfurique, on précipite

le protoxyde de manganèse par le carbonate de soude. — On ne doit pas conseiller d'ajouter d'abord du carbonate de baryte à la dissolution des deux bases et d'y faire passer ensuite du gaz chlore. Il se forme alors une trop grande quantité d'hypermanganate de baryte.

Le protoxyde de manganèse peut être séparé de la magnésie (ainsi que de plusieurs autres bases fortes) au moyen de l'oxyde puce de plomb; ce mode de séparation a été indiqué par *Gibbs*. Si on ajoute de l'oxyde puce de plomb à une dissolution neutre de protoxyde de manganèse, le manganèse est complètement précipité, même à la température ordinaire, mais plus rapidement cependant avec l'aide de la chaleur, ce qui vient de ce qu'il se forme une combinaison insoluble de peroxyde de manganèse et d'oxyde de plomb. L'oxyde puce de plomb, en réagissant sur les dissolutions neutres du protoxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide nitrique, dans l'acide sulfurique et dans l'acide acétique, en précipite complètement le protoxyde de manganèse; la présence d'un excès d'acide chlorhydrique n'empêche pas la précipitation complète du protoxyde de manganèse par le protoxyde de plomb; mais lorsqu'on chauffe, il se dégage alors du chlore et il se dissout une quantité trop grande d'oxyde de plomb, en sorte que la quantité d'oxyde puce de plomb que l'on emploie doit être trop augmentée. La présence d'un excès d'acide nitrique ou d'acide sulfurique empêche la séparation totale du manganèse; il se forme, alors par l'action de la chaleur, des dissolutions rouge-pourpre de nitrate ou de sulfate de sesquioxyde de manganèse (mais il ne se forme pas d'acide hypermanganique). Pour un gramme de combinaison neutre à analyser, on emploie environ 5 grammes d'oxyde puce de plomb et on fait chauffer le tout pendant quelque temps (environ une demi-heure); on peut chauffer jusqu'à l'ébullition en ayant soin de renouveler l'eau évaporée. On ajoute quelques gouttes d'acide nitrique lorsque, par l'ébullition, le sel de magnésie a perdu un peu d'acide. On filtre et on lave avec de l'eau chaude le résidu insoluble. Outre le sel de magnésie, la liqueur filtrée contient de l'oxyde de plomb; en effet, l'acide du sel de manganèse devenu libre, en réagissant sur le peroxyde de plomb en excès, le dissout en déterminant un dégagement d'oxygène ou de chlore; mais, outre l'oxyde de plomb et la magnésie, la liqueur ne contient pas de manganèse. Dans cette liqueur, on sépare l'oxyde de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de plomb et on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. — Pour ce qui est du résidu que l'on a préalablement lavé, le mieux est de le dissoudre dans l'acide nitrique, après y avoir ajouté une petite quantité de sucre pur: si l'on fait digérer pendant quelque temps et si l'on fait ensuite bouillir, il se dégage du gaz acide carbonique, et le résidu se dissout. Si l'on étend alors avec de l'eau chaude, il reste comme résidu insoluble un peu de sulfate de plomb lorsque les bases étaient à l'état de sulfates. Dans la dissolution nitrique, le mieux est de séparer la plus grande partie de l'oxyde de plomb au moyen de l'acide sulfurique étendu et de

séparer enfin le reste de l'oxyde de plomb par l'hydrogène sulfuré : le protoxyde de manganèse est ensuite séparé au moyen du carbonate de soude.

Cette méthode, qui peut être employée avec avantage pour séparer du protoxyde de manganèse plusieurs oxydes métalliques, ne doit précisément pas être employée pour séparer la magnésie du protoxyde de manganèse, parce qu'elle n'est pas aussi simple que celle qui consiste à transformer le protoxyde de manganèse en sesquioxyde et en peroxyde de manganèse au moyen du chlore et à précipiter alors le protoxyde de manganèse par l'ammoniaque.

D'après *Deville*, on peut séparer le protoxyde de manganèse de la magnésie et des autres bases fortes (des oxydes alcalino-terreux et des oxydes alcalins) dans une dissolution nitrique, en évaporant cette dissolution dans une capsule de platine et en chauffant à une température de 200° à 250° le résidu de la dessiccation jusqu'à ce qu'une baguette de verre, imprégnée d'ammoniaque, ne puisse plus indiquer aucun dégagement d'acide nitrique. On peut même, sans inconvénient, chauffer jusqu'à ce qu'il se produise quelques vapeurs d'acide nitreux. Le protoxyde de manganèse est ainsi transformé en peroxyde noir de manganèse, tandis que les bases fortes conservent leur acide nitrique et que la magnésie n'en perd qu'une partie. Si, après le refroidissement, on traite la masse par l'acide nitrique étendu, ou mieux si on l'humecte avec une dissolution concentrée de nitrate d'ammoniaque, et si l'on chauffe jusqu'à ce que l'on ne puisse plus sentir de trace d'ammoniaque libre, il reste, lorsqu'on ajoute de l'eau, du peroxyde de manganèse comme résidu insoluble, tandis que les bases fortes et la magnésie se dissolvent à l'état de nitrates.

En opérant avec beaucoup de soin, cette méthode paraît pouvoir donner des résultats satisfaisants. Cependant de nombreuses expériences ont démontré que l'acide nitrique ou le nitrate d'ammoniaque, en réagissant sur la masse calcinée, lui enlèvent des quantités de protoxyde de manganèse qui ne sont pas peu considérables, en sorte qu'il paraît évident que, par la transformation du protoxyde de manganèse en sesquioxyde ou en peroxyde, et par la précipitation du sesquioxyde au moyen de l'ammoniaque, on peut obtenir une séparation plus exacte du manganèse et de la magnésie.

Si une dissolution contient une grande quantité de magnésie et en même temps des traces seulement de manganèse et si on veut y séparer la magnésie des oxydes alcalins par la méthode indiquée page 47, au moyen du carbonate neutre d'ammoniaque, la totalité du protoxyde de manganèse se trouve dans le précipité. Mais si la quantité du protoxyde de manganèse est plus considérable que celle de la magnésie, il reste une grande quantité de protoxyde de manganèse dans la dissolution qui est d'abord incolore, mais qui, par l'action de l'air, laisse déposer du sesquioxyde brun de manganèse.

Séparation du protoxyde de manganèse, de l'alumine et de la magnésie.

Lorsque le protoxyde de manganèse, l'alumine et la magnésie se trouvent ensemble dans une dissolution et lorsqu'on veut en opérer la séparation, on sature d'abord la dissolution par l'ammoniaque et on la traite par le sulfure d'ammonium, qui précipite en même temps l'alumine et le protoxyde de manganèse : dans la liqueur filtrée, on précipite la magnésie par le phosphate de soude. On dissout dans l'acide chlorhydrique le précipité d'alumine et de sulfure de manganèse et, dans la dissolution chlorhydrique, on sépare l'alumine du protoxyde de manganèse de la manière qui a été indiquée page 121.

On peut aussi traiter par le carbonate de baryte la dissolution qui contient les trois bases et en séparer ainsi l'alumine : pour opérer ensuite la séparation du protoxyde de manganèse et de la magnésie, on peut transformer le premier en sesquioxyde au moyen d'un courant de gaz chlore, et faire bouillir le tout avec de l'ammoniaque qui précipite le sesquioxyde de manganèse ainsi formé. — Dans ce mode de séparation, il ne convient pas de séparer d'abord l'alumine des deux autres bases au moyen du chlorure d'ammonium, lorsqu'on veut séparer ensuite la magnésie du protoxyde de manganèse au moyen du gaz chlore et de l'ammoniaque. S'il y avait du chlorure d'ammonium dans la dissolution, il pourrait, lorsqu'on y ferait passer du gaz chlore, se produire du chlorure de nitrogène : ce que l'on doit éviter.

On opère quelquefois aussi la séparation des trois bases en ajoutant de l'acide tartrique à la dissolution qui les contient toutes trois en même temps, en sursaturant par l'ammoniaque et en séparant alors le protoxyde de manganèse par le sulfure d'ammonium : on précipite ensuite la magnésie au moyen du phosphate de soude à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. Cependant, ainsi qu'on l'a déjà souvent observé, cette méthode est moins bonne à employer que la précédente : en effet, on ne peut y déterminer l'alumine qu'avec difficulté, et la détermination des autres bases s'opère avec moins d'exactitude.

Séparation du protoxyde de manganèse et de la chaux.

Lorsqu'une dissolution ne contient qu'une petite quantité de protoxyde de manganèse et lorsqu'elle contient en même temps une grande quantité de chaux, on y opère la séparation du protoxyde de manganèse et de la chaux, en étendant la dissolution d'une quantité suffisante d'eau, et en y ajoutant une quantité de chlorure d'ammonium assez grande pour qu'il ne se produise plus de précipité lorsqu'on sature la dissolution par l'ammoniaque. Si la dissolution est acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium. On précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et on chauffe le tout afin de pouvoir filtrer rapidement

l'oxalate de chaux. Si, en effet, on n'opère la filtration qu'au bout de quelque temps, le protoxyde de manganèse qui se trouve dans une liqueur ammoniacale, passe partiellement à un degré supérieur d'oxydation, et l'oxalate de chaux qui se sépare est alors mélangé avec une petite quantité de sesquioxycde de manganèse. — Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'oxalate de chaux, on précipite le protoxyde de manganèse par le carbonate de soude.

Cette méthode, dans laquelle, même lorsqu'il n'y a que de très petites quantités de protoxyde de manganèse, il est souvent difficile d'éviter que l'oxalate de chaux précipité ne soit mélangé de sesquioxycde de manganèse, ne doit pas être employée lorsqu'on a de grandes quantités de protoxyde de manganèse à séparer de la chaux. En effet, non-seulement il est alors encore bien plus difficile d'éviter que l'oxalate de chaux précipité ne soit mélangé avec du sesquioxycde de manganèse, mais il peut encore se précipiter avec l'oxalate de chaux un peu d'oxalate de protoxyde de manganèse, surtout lorsque la liqueur n'est pas très étendue.

La meilleure méthode pour séparer la chaux du protoxyde de manganèse, soit que la dissolution contienne en même temps que la chaux une petite ou une grande quantité de protoxyde de manganèse, est sans contredit la suivante : Après avoir étendu la liqueur d'une quantité d'eau suffisante, on y fait passer du gaz chlore qui détermine l'oxydation du protoxyde de manganèse, et on précipite au moyen de l'ammoniaque le sesquioxycde de manganèse qui s'est produit : dans la liqueur filtrée, on sépare la chaux au moyen de l'acide oxalique. On peut, en évitant avec soin le contact de l'air, opérer la précipitation du sesquioxycde de manganèse à la température ordinaire. Il vaut cependant beaucoup mieux, après avoir précipité par l'ammoniaque, chauffer le tout jusqu'à l'ébullition, en continuant de faire bouillir jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer d'odeur d'ammoniaque. Non-seulement le sesquioxycde de manganèse est ainsi complètement précipité (en effet, tout le protoxyde de manganèse qui n'était pas encore passé à un degré supérieur d'oxydation se transforme ainsi en sesquioxycde), mais en outre, on n'a pas besoin dans la filtration du sesquioxycde de manganèse, de se tenir aussi strictement à l'abri du contact de l'air.

On peut aussi séparer la chaux du protoxyde de manganèse au moyen de l'oxyde puce de plomb en suivant la méthode qui a été indiquée pour opérer la séparation de la magnésie et du protoxyde de manganèse.

On ne doit pas précipiter dans la dissolution le protoxyde de manganèse au moyen du sulfure d'ammonium, et après avoir décomposé par l'acide chlorhydrique l'excès de sulfure d'ammonium, séparer la chaux à l'état d'oxalate de chaux : il est difficile d'obtenir de cette manière la chaux complètement exempte de manganèse.

Séparation du protoxyde de manganèse, de l'alumine, de la magnésie et de la chaux.

Si l'alumine, la magnésie, la chaux et le protoxyde de manganèse existent

simultanément dans une dissolution, et si l'on doit les séparer les uns des autres, on opère ordinairement comme il suit : On ajoute du chlorure d'ammonium, ce qui n'est pas nécessaire lorsque la liqueur contient de l'acide libre : on précipite par l'ammoniaque l'alumine avec laquelle il se sépare toujours de petites quantités de magnésie et de protoxyde de manganèse. Pendant la filtration, on préserve autant que possible l'alumine du contact de l'air, afin qu'il ne se produise pas de carbonate de chaux qui se mélangerait avec l'alumine. Dans la liqueur filtrée, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Pour séparer de l'alumine la petite quantité de protoxyde de manganèse et de magnésie qui s'est précipitée en même temps, on traite par la potasse de la manière qui a été indiquée, page 65 : on dissout dans l'acide chlorhydrique la petite quantité de protoxyde de manganèse et de magnésie, et on ajoute la liqueur à celle que l'on a obtenue en filtrant l'oxalate de chaux. On sépare ensuite le protoxyde de manganèse de la magnésie au moyen du sulfure d'ammonium.

Cette méthode est cependant très peu convenable. Il vaut incomparablement mieux opérer de la manière suivante : On peut oxyder la dissolution par le gaz chlore, sursaturer par l'ammoniaque et séparer par l'ébullition l'alumine et le sesquioxycde de manganèse de la magnésie et de la chaux. On effectue la séparation de la magnésie et de la chaux par les méthodes connues (page 48); on dissout dans l'acide chlorhydrique avec l'aide de la chaleur l'alumine et le sesquioxycde de manganèse, et on sépare de l'alumine au moyen du chlorure d'ammonium le protoxyde de manganèse qui s'est formé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sesquioxycde de manganèse. On peut aussi séparer l'alumine des bases fortes au moyen du chlorure d'ammonium; mais, dans ce cas, on ne doit pas séparer le protoxyde de manganèse de la magnésie et de la chaux au moyen du gaz chlore et de l'ammoniaque. On peut encore, après avoir oxydé le protoxyde de manganèse par le gaz chlore, séparer le sesquioxycde de manganèse et l'alumine par le carbonate de baryte, ou bien précipiter immédiatement l'alumine par le carbonate de baryte, oxyder ensuite le protoxyde de manganèse au moyen du gaz chlore et le séparer de la magnésie et de la chaux.

Séparation du protoxyde de manganèse et de la strontiane.

On opère la séparation du protoxyde de manganèse et de la strontiane de la même manière que l'on opère la séparation du protoxyde de manganèse et de la chaux au moyen du gaz chlore et de l'ammoniaque (page 127). On pourrait aussi effectuer la séparation de ces deux bases au moyen de l'oxyde puce de plomb.

Séparation du protoxyde de manganèse et de la baryte.

On peut séparer la baryte du protoxyde de manganèse de la même manière que la chaux : il vaut cependant mieux séparer et doser la baryte

au moyen de l'acide sulfurique étendu et précipiter ensuite le protoxyde de manganèse au moyen du carbonate de soude.

La baryte se rencontre, soit comme partie constituante essentielle de quelques minerais de manganèse (dans la psilomélane par exemple), soit comme partie constituante non essentielle: dans ce dernier cas, elle n'est qu'en très petite quantité. On doit remarquer ici qu'il existe des traces de baryte dans tous les minerais de manganèse.

Séparation du protoxyde de manganèse et des oxydes alcalins.

Le mode le plus convenable de séparer le protoxyde de manganèse des oxydes alcalins est d'étendre la dissolution, de la traiter par le gaz chlore et d'y précipiter le sesquioxyde de manganèse par l'ammoniaque, de préférence avec l'aide de la chaleur. On évapore la liqueur filtrée, on sépare les sels ammoniacaux par la calcination, et on opère comme cela a été indiqué précédemment page 7. La méthode que l'on emploie ordinairement et qui est moins bonne, consiste à traiter la dissolution par le sulfure d'ammonium et à y précipiter ainsi le protoxyde de manganèse à l'état de sulfure: dans la liqueur filtrée, on décompose l'excès de sulfure d'ammonium par un acide et on obtient les oxydes alcalins par évaporation. — On peut aussi opérer la séparation du protoxyde de manganèse et des oxydes alcalins au moyen de l'oxyde puce de plomb.

XIX. — FER.

BOSAGE DU FER, DU PROTOXYDE DE FER, DU SESQUIOXYDE DE FER ET DE L'OXYDE DE FER INTERMÉDIAIRE.

Quel que soit l'état sous lequel le fer existe dans une substance à analyser, qu'il y soit à l'état de fer métallique, de protoxyde de fer, de sesquioxyde de fer ou d'oxyde de fer intermédiaire, on le détermine seulement à l'état de sesquioxyde de fer. Si la combinaison à analyser contient du fer métallique, du protoxyde de fer ou de l'oxyde de fer intermédiaire, on la dissout dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale; le fer se trouve alors contenu à l'état de sesquioxyde dans la dissolution. Si une liqueur contient du protoxyde de fer ou de l'oxyde intermédiaire de fer, on la chauffe après y avoir ajouté de l'acide nitrique, pour y faire passer le fer à l'état de sesquioxyde. Si la dissolution est étendue, l'oxydation complète ne se produit souvent au moyen de l'acide nitrique qu'en chauffant la liqueur jusqu'à l'ébullition: on peut aussi opérer l'oxydation sans ajouter de l'acide nitrique, en faisant passer du chlore dans la liqueur ou bien en y ajoutant du chlorate de potasse: dans le dernier cas cependant, il faut qu'il y ait dans la liqueur une quantité suffisante d'acide chlorhydrique

libre et on doit chauffer pour que la décomposition du chlorate de potasse ait lieu. Si la quantité de protoxyde est assez considérable, la liqueur, additionnée d'acide nitrique et chauffée convenablement, devient noire et presque opaque, sans qu'il se dépose de précipité; mais elle redevient bientôt claire. Tout le protoxyde est alors transformé en sesquioxyde. La couleur noire de la liqueur provient de la présence d'une certaine quantité de bioxyde de nitrogène qui se produit par la décomposition de l'acide nitrique et qui est tenue en dissolution par le protoxyde de fer non décomposé qui se trouve dans la dissolution.

Si une liqueur ne contient que du sesquioxyde et si on veut opérer la précipitation de ce sesquioxyde, on se sert d'ammoniaque. Le sesquioxyde de fer est ainsi complètement précipité : le précipité est rouge-brun, très volumineux, et subit déjà une faible contraction sur le filtre même pendant le lavage, comme cela a lieu pour l'alumine. Par la dessiccation, le sesquioxyde de fer précipité se contracte beaucoup, et, après la calcination, il forme une masse dure, vitreuse, de couleur brun-noir. Si, après la précipitation, on chauffe la liqueur, le précipité devient un peu plus compacte et un peu plus foncé. Après que le précipité a été desséché, on le calcine : souvent, pendant la calcination, le précipité décrépite ; on doit, par suite, opérer avec précaution dans le commencement de la calcination. Le sesquioxyde de fer ne perd pas d'oxygène lorsqu'on le calcine au-dessus d'une lampe, et le filtre peut même être calciné avec le sesquioxyde de fer sans qu'il se produise de réduction lorsque le courant d'air est convenable. Dans la calcination du sesquioxyde de fer, il s'opère quelquefois une production de lumière, mais cela n'a pas toujours lieu.

Le sesquioxyde de fer, précipité par l'ammoniaque, est, en raison de son volume, difficile à laver complètement ; cependant la difficulté n'est pas aussi grande que pour le lavage de l'alumine précipitée. Le mieux est de laver le sesquioxyde de fer avec de l'eau chaude. Le lavage du sesquioxyde de fer devient considérablement plus facile lorsque, après avoir versé plusieurs fois de l'eau sur le précipité, on le laisse se dessécher au contact de l'air jusqu'à ce qu'il n'humecte plus le papier du filtre que par la pression : il est alors très facile d'en effectuer complètement le lavage. On opère, dans ce cas, comme cela a été indiqué page 61 pour le lavage de l'alumine.

Lorsqu'on a précipité le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque, on ne doit pas filtrer le précipité immédiatement après la précipitation, mais il faut d'abord le laisser se déposer complètement. Si la précipitation a été opérée dans une dissolution chaude (ce qui doit avoir lieu lorsque cela est possible), le précipité se dépose très rapidement.

Lorsque le sesquioxyde de fer n'a pas été complètement lavé, et lorsque, notamment, il contient un peu de chlorure d'ammonium, il peut, par la calcination, se volatiliser un peu de fer à l'état de sesquichlorure de fer, ce qui déterminerait une perte.

Du poids du sesquioxyde, on déduit la quantité de fer, de protoxyde de

fer ou d'oxyde de fer intermédiaire lorsque le fer se trouvait à l'un de ces états dans la substance à analyser.

Le sesquioxyde de fer peut aussi être précipité complètement par l'hydrate de potasse ; mais il est alors difficile à laver, et il contient toujours un peu de potasse : l'analyse donnerait donc un peu trop de sesquioxyde de fer. Si, par suite, on a précipité le sesquioxyde de fer par l'hydrate de potasse, on doit, pendant que le précipité est encore humide, le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et le précipiter de nouveau par l'ammoniaque.—Le sesquioxyde de fer est aussi complètement précipité par le carbonate de potasse et le carbonate d'ammoniaque, lorsque la dissolution de sesquioxyde de fer est neutre : si la dissolution contient de l'acide libre, le bicarbonate alcalin qui se forme retient en dissolution le sesquioxyde de fer qui ne se précipite complètement que lorsqu'on fait chauffer la liqueur ou lorsqu'on la laisse reposer pendant quelque temps.

On ne peut pas doser le protoxyde de fer à l'état de sulfate comme cela a été indiqué pour la magnésie (page 41), et même pour le protoxyde de manganèse (page 104). En effet, en chauffant le sulfate de protoxyde de fer, il n'est pas possible d'éviter son oxydation ; mais on peut, dans le sulfate de protoxyde de fer (et dans les combinaisons du protoxyde de fer avec quelques autres acides qui peuvent facilement se volatiliser), doser exactement le fer en calcinant le sel dans un creuset de porcelaine, en mélangeant le résidu de la calcination avec du soufre en poudre et en faisant passer un courant de gaz hydrogène sur le mélange maintenu à une température rouge intense, suivant ce qui a été indiqué précédemment, page 105, pour le sulfate de protoxyde de manganèse. On obtient ainsi du sulfure de fer qui a exactement pour composition FeS : de la quantité de ce sulfure, on déduit la quantité du fer. On doit observer que le sulfure de fer ainsi obtenu ne se modifie pas par l'action de l'air, et peut conséquemment être pesé avec exactitude.

En soumettant à l'action de la chaleur la combinaison du sesquioxyde de fer avec l'acide sulfurique, il est également difficile d'obtenir cette combinaison à l'état neutre afin d'en déduire la quantité du sesquioxyde de fer. Mais, en le mélangeant avec du soufre en poudre et en le calcinant dans un courant d'hydrogène, on peut aussi le transformer en sulfure de fer FeS et déduire de la quantité de ce sulfure le poids du fer ou du sesquioxyde de fer.

Dans un très grand nombre de cas, on précipite le sesquioxyde de fer à l'état de sulfure pour le séparer ainsi des autres substances. Dans ce but, lorsque la liqueur est acide, on la neutralise par l'ammoniaque dont on peut même ajouter un excès ; cet excès d'ammoniaque produit un précipité de sesquioxyde de fer, mais cela ne présente pas d'inconvénient. On ajoute du sulfure d'ammonium jusqu'à ce que tout le sesquioxyde de fer se soit transformé en sulfure de fer qui se sépare très lentement sous forme d'un précipité noir, volumineux ; le sulfure de fer précipité se dépose même plus lentement que le sesquioxyde de fer précipité par l'am-

moniaque. Lorsque la liqueur qui le surnage n'a plus qu'une couleur jaunâtre qui provient de la présence de l'excès de sulfure d'ammonium, on filtre le sulfure de fer et on lave ce sulfure de fer avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfure d'ammonium.

Souvent, après que le sulfure de fer s'est déposé, la liqueur reste encore colorée en vert. Cela a lieu surtout lorsque la liqueur contient de l'acide phosphorique ou des substances organiques, comme l'acide tartrique par exemple. La coloration provient de la présence d'une certaine quantité de sulfure de fer qui reste en suspension dans la liqueur et qui ne se dépose souvent qu'au bout de quelque temps. Si on filtre, la liqueur qui passe au travers du filtre est colorée en vert. Mais on a besoin seulement de chauffer légèrement pendant quelque temps la liqueur colorée en vert avant de la filtrer, en ayant soin de la préserver du contact de l'air; le sulfure de fer se dépose complètement et la liqueur qui passe au travers du filtre est alors de couleur jaunâtre. Pendant que la liqueur est encore chaude, on filtre, en ayant soin de couvrir l'entonnoir pour préserver le sulfure de fer du contact de l'air. On lave le sulfure de fer avec de l'eau chaude à laquelle on a ajouté un peu de sulfure d'ammonium.

Dans tous les cas, lorsqu'on a commencé la filtration, il est absolument nécessaire de la continuer sans l'interrompre et de laver immédiatement le précipité. La filtration du sulfure de fer, surtout dans les liqueurs qui contiennent des substances organiques, ne réussit pas entre les mains des chimistes peu exercés, surtout par ce motif qu'ils n'opèrent pas la filtration sans interruption.

Lorsque, dans une dissolution, on doit précipiter par le sulfure d'ammonium de très petites quantités de fer, cette dissolution, surtout lorsqu'elle contient de grandes quantités de potasse ou de soude, ou bien de carbonate de potasse ou de soude, ou bien d'acide phosphorique et de substances organiques, reste d'abord claire et prend seulement une couleur verdâtre par l'addition du réactif; ce n'est qu'au bout d'un temps très long que le sulfure de fer se dépose. — Si la dissolution contient un excès considérable d'hydrate alcalin ou de carbonate alcalin, le sulfure de fer se précipite plus tôt, lorsque, avant d'ajouter le sulfure d'ammonium, on neutralise d'abord approximativement la liqueur au moyen d'un acide.

Le sulfure de fer s'oxyde très rapidement sur le filtre même sur lequel on le lave, et sa surface prend au bout de peu de temps une couleur brun-rougeâtre pâle qui s'étend peu à peu à toute la masse. Par suite de cette oxydation rapide, il n'est pas possible de déduire du poids du sulfure de fer la quantité de sesquioxyde de fer; il faut transformer le sulfure de fer en sesquioxyde de fer. Pour cela, on le traite à peu près comme le sulfure de manganèse précipité (page 105); le sulfure de fer encore humide est mis avec le filtre dans un verre et traité par l'acide chlorhydrique qui le dissout en produisant un dégagement de gaz hydrogène sulfuré; on chauffe légèrement le tout jusqu'à ce que l'odeur du gaz hydrogène sul-

furé ait disparu. On filtre la liqueur, on lave bien le filtre, on ajoute à la liqueur filtrée de l'acide nitrique ou du chlorate de potasse et on chauffe. Le fer qui se trouvait dans la liqueur à l'état de protoxyde de fer, est transformé en sesquioxyde et est précipité par l'ammoniaque.

On ne doit pas traiter immédiatement le sulfure de fer avec le filtre par l'acide nitrique ou par l'eau régale dans l'intention de transformer le fer du sulfure de fer en sesquioxyde. Par l'action de l'acide nitrique ou de l'eau régale sur le papier, il se produit des substances organiques dont la présence s'oppose partiellement ou même entièrement à la précipitation du sesquioxyde de fer par l'ammoniaque.

On peut, dans le sulfure de fer précipité par le sulfure d'ammonium, déterminer la quantité du fer, sans le dissoudre dans l'acide chlorhydrique; pour cela, on mélange ce sulfure de fer avec un peu de soufre en poudre et on soumet le mélange au rouge-intense dans un courant de gaz hydrogène, ce qui le transforme en sulfure de fer FeS . Après avoir lavé le sulfure de fer avec de l'eau qui contienne du sulfure d'ammonium, on le dessèche. Le résultat de l'analyse n'est pas moins exact lorsque le sulfure de fer s'oxyde partiellement à la surface ou lorsque tout le sulfure de fer s'est oxydé et est devenu rouge. Après la dessiccation, on met le précipité dans un creuset de porcelaine, on incinère séparément le filtre, on ajoute la cendre du filtre au précipité et on traite le tout de la manière qui a été décrite page 106, pour la calcination du sulfure de manganèse précipité par l'action du sulfure d'ammonium.

Lorsqu'on précipite le fer à l'état de sulfure de fer, il est, du reste, peu important de savoir quel était le degré d'oxydation sous lequel se trouvait le fer dans la liqueur. Dans la précipitation du protoxyde de fer par le sulfure d'ammonium, on observe les mêmes phénomènes que dans la précipitation du sesquioxyde de fer par le même réactif.

Lorsque la quantité de sulfure de fer obtenue n'est pas très considérable, on n'a besoin que de calciner fortement ce sulfure de fer dans le creuset de platine au contact de l'air pour le transformer complètement en sesquioxyde de fer. Mais une calcination plus prolongée est nécessaire pour séparer les dernières portions de l'acide sulfurique qui s'est formé. On accélère beaucoup leur volatilisation en introduisant dans le creuset de très petits morceaux de carbonate d'ammoniaque et en chauffant fortement le tout au contact de l'air. Pour être sûr que le sulfure de fer est complètement transformé en sesquioxyde de fer, il faut que, après plusieurs calcinations, deux pesées successives donnent le même poids. — Mais comme, pour de plus grandes quantités de sulfure de fer, la transformation de ce sulfure en sesquioxyde ne s'effectue que difficilement, il vaut mieux opérer comme il a été indiqué précédemment pour doser le sulfure de fer, soit en le desséchant, en l'oxydant et en le déterminant à l'état de sesquioxyde de fer, soit en le mélangeant avec du soufre, en traitant le mélange par l'hydrogène à une température rouge intense et en déterminant le fer à l'état de sulfure de fer FeS .

Le sesquioxyde de fer peut être précipité par l'ébullition à l'état de sel basique dans certaines dissolutions, et spécialement dans la dissolution de sulfate neutre de sesquioxyde de fer et dans celle de sesquichlorure de fer; dans ce dernier cas, la précipitation du sel basique n'a lieu que si la dissolution contient des sels alcalins. Du reste, le sesquioxyde de fer ne se précipite complètement de cette manière que lorsqu'on a préalablement ajouté un acétate alcalin à la dissolution. L'acétate de potasse, l'acétate de soude et même la dissolution neutre d'acétate d'ammoniaque conviennent très bien; on doit observer que, dans le dernier cas, il reste quelquefois en dissolution de légères traces de sesquioxyde de fer. Le sesquioxyde de fer ainsi précipité peut être très bien lavé avec de l'eau bouillante et même avec de l'eau froide. Mais, surtout lorsque la précipitation a été opérée au moyen d'un acétate alcalin fixe, le sesquioxyde de fer précipité doit être dissous de nouveau dans l'acide chlorhydrique et précipité de la dissolution par l'ammoniaque, parce qu'il pourrait contenir de l'oxyde alcalin.

On peut déterminer d'une manière indirecte, d'après *Fuchs*, la quantité du sesquioxyde de fer contenu dans une dissolution ou celle du fer contenu dans une substance à analyser par une méthode qui s'appuie sur ce que le cuivre n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique à l'abri du contact de l'air; mais si la liqueur contient en même temps du sesquioxyde de fer, ce sesquioxyde de fer, en se dissolvant, est transformé en protochlorure et le cuivre se transforme en même temps en protochlorure qui, ou bien se dissout entièrement dans l'acide chlorhydrique en excès, ou bien se dépose en partie à l'état de poudre blanche. Deux atomes de cuivre dissous correspondent à 1 atome de sesquichlorure de fer ou à 2 atomes de fer.

Après avoir réduit en poudre fine la substance à analyser, on la dissout dans un assez grand excès d'acide chlorhydrique; on peut, si cela est nécessaire, chauffer légèrement pour que la dissolution s'effectue plus facilement. Cette dissolution peut être opérée dans un ballon. S'il reste un résidu qui ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique, il n'est pas nécessaire de le séparer par filtration. Si une portion ou même la totalité du fer contenu dans la dissolution y est à l'état de protochlorure, on doit transformer complètement ce protochlorure en sesquichlorure. Cette transformation ne doit pas être opérée au moyen de l'acide nitrique, mais elle doit être opérée ou bien en faisant passer dans la dissolution un courant de gaz chlore, ou bien en y introduisant du chlorate de potasse cristallisé. On doit faire bouillir ensuite la dissolution jusqu'à ce que le gaz chlore se soit complètement dégagé.

On étend la dissolution d'une quantité d'eau assez grande pour que la liqueur remplisse plus de la moitié du ballon; on y introduit une certaine quantité de cuivre en lames, bien décapé, exempt de fer, dont on a pris exactement le poids; on ferme le ballon avec un bouchon dans lequel passe un tube de verre d'un petit diamètre, on porte le tout jusqu'à l'ébul-

lition et on continue de faire bouillir jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de modification dans la liqueur. Par l'action du cuivre que l'on y a ajouté, la liqueur devient d'abord brun foncé; mais, au bout de quelque temps, elle s'éclaircit et devient d'un vert-jaunâtre pâle; la réduction du sesquioxyde de fer à l'état de protoxyde est alors complète. Lorsqu'on cesse de faire bouillir, on doit avoir soin de fermer complètement l'extrémité du tube de verre avec un petit tampon de cire.

On laisse refroidir légèrement le ballon, on le remplit avec de l'eau chaude, on décante la liqueur pour la séparer du cuivre qui ne s'est pas dissous et on répète encore une fois la même opération. On enlève le cuivre qui ne s'est pas dissous, on le lave rapidement d'abord avec un peu d'acide chlorhydrique étendu et ensuite avec de l'eau froide, on le laisse dessécher spontanément dans un endroit un peu chaud, on le pèse, et, de la perte de poids que le cuivre a subie pendant l'analyse, on déduit la proportion de fer, de protoxyde de fer, de sesquioxyde de fer, etc., qui était contenue dans la substance, en se servant des tables qui sont jointes à cet ouvrage.

Pour que ce mode d'analyse réussisse, il est nécessaire que le fer contenu dans la substance soit complètement dissous dans l'acide chlorhydrique; il faut en outre employer un excès de cuivre qui ne soit pas trop faible (on déduit, dans tous les cas, la quantité de cuivre nécessaire du poids de la totalité de la substance à analyser considérée comme composée uniquement de sesquioxyde de fer), et traiter par un excès d'acide chlorhydrique afin que tout le protochlorure de cuivre formé y reste autant que possible dissous. On doit surtout avoir soin que l'air ne puisse pas exercer une action nuisible; il faut, pour l'éviter, porter la liqueur à l'ébullition aussi rapidement que possible, après y avoir introduit le cuivre et continuer à la faire bouillir sans interruption. Le cuivre obtenu a ordinairement une surface brunâtre que l'on ne doit pas lui enlever.

Un très grand avantage de cette méthode est que la substance peut contenir, en outre, une grande quantité d'autres substances constituantes sans que cela ait de l'inconvénient pour le résultat de l'analyse. La substance peut contenir de l'acide carbonique, de l'acide silicique, de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux, ainsi que les autres bases terreuses, etc., etc. La présence de l'acide arsénique offre de l'inconvénient, parce que, dans ce cas, le cuivre se recouvre d'écaillés d'arséniure de cuivre d'une couleur gris-noirâtre. Tous les oxydes du manganèse peuvent au contraire être mélangés avec la substance sans que cela ait de l'inconvénient pour le résultat de l'expérience; il faut seulement, avant d'introduire le cuivre, faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique pour transformer les oxydes du manganèse en protochlorure de manganèse.

Il est nécessaire que la substance qui contient du fer se dissolve entièrement dans l'acide chlorhydrique. Si cela n'a pas lieu, on réduit la substance en poudre fine, on la fait fondre avec trois fois autant de carbonate

de soude bien desséché et on dissout dans l'acide chlorhydrique la masse fondue ou simplement agrégée.

On peut déterminer ainsi très exactement la proportion de fer que contiennent les minerais de fer. Si l'on veut y déterminer les autres parties constituantes, on peut traiter la dissolution par le gaz hydrogène sulfuré, afin de précipiter le cuivre dissous, et séparer le fer par le sulfure d'ammonium ; on peut aussi les séparer tous deux en même temps par le sulfure d'ammonium.

On peut, par la méthode indiquée, déterminer la proportion réelle du fer contenu dans les différentes modifications de fer métallique et dans les combinaisons du fer avec le carbone, le phosphore et le soufre. Le sulfure de fer et le phosphure de fer doivent être préalablement dissous par l'action du gaz chlore ou par l'action de l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse.

Cette méthode était autrefois très généralement employée et donnait de très bons résultats. Mais elle a été supplantée par la méthode volumétrique au moyen de l'hypermanganate de potasse que nous devons à *Marguerite*.

Dans cette méthode, d'une si grande importance pour la chimie analytique, la combinaison oxydée du fer que contient la substance ferrugineuse à analyser, doit être ramenée à l'état de protoxyde de fer. On opérait autrefois cette réduction au moyen de l'acide sulfureux ; mais il vaut mieux et il est plus convenable de se servir de zinc métallique. Lorsqu'on a employé l'acide sulfureux, on doit faire bouillir la dissolution jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux libre soit chassé. On ajoute peu à peu à la dissolution une petite quantité d'une dissolution d'hypermanganate de potasse. La couleur rouge de la dissolution d'hypermanganate de potasse disparaît immédiatement, tant qu'il y a encore du protoxyde de fer. Si, en ajoutant une nouvelle goutte de dissolution d'hypermanganate de potasse, sa coloration ne disparaît plus et si la liqueur conserve ainsi une teinte rose-rouge, cela indique que l'opération est terminée. La dissolution d'hypermanganate de potasse contient une quantité déterminée de ce sel ; on détermine le volume de la portion de dissolution employée et on en déduit la quantité de fer contenue dans la dissolution à analyser. Le fer peut être mélangé avec beaucoup de substances sans que cela ait une influence fâcheuse sur le résultat de l'expérience.

Dans tous les degrés d'oxydation du fer et dans les combinaisons de ces oxydes, on peut déterminer exactement la quantité du fer en réduisant la substance en poudre, en la mélangeant avec du soufre également en poudre, en exposant le mélange à une température rouge dans un petit creuset de porcelaine et en y faisant passer un courant de gaz hydrogène de la manière qui a été indiquée page 132, pour la transformation du sulfate de protoxyde de fer en sulfure de fer FeS. Il ne doit exister dans la substance aucun autre métal que le fer ; il ne doit non plus s'y trouver aucun acide fixe qui ne puisse pas ou ne puisse que difficilement être modifié et volatilisé par l'action du soufre.

SÉPARATION DES OXYDES DU FER.

Séparation du sesquioxyde de fer et du protoxyde de manganèse.

Lorsqu'une dissolution contient seulement de petites quantités de protoxyde de manganèse et lorsqu'elle contient en même temps de grandes quantités de sesquioxyde de fer, on y opère très bien la séparation du sesquioxyde de fer et du protoxyde de manganèse de la manière suivante: Si la dissolution ne contient pas d'acide libre, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique; si elle contient un acide libre, autre que l'acide chlorhydrique, on doit ajouter une petite quantité de cet acide. On fait bouillir la liqueur; de cette manière, on est sûr que tout le manganèse est à l'état de protoxyde. Pendant l'ébullition, on sursature la dissolution au moyen de l'ammoniaque et on continue à faire bouillir jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer d'odeur d'ammoniaque. Le sesquioxyde de fer se précipite ainsi complètement exempt de protoxyde de manganèse et la liqueur filtrée contient la totalité de ce dernier. On ne doit cesser de faire bouillir que lorsque l'ammoniaque libre est complètement chassée et on doit, pendant l'ébullition, remplacer l'eau évaporée par de l'eau bouillante. On n'a pas besoin, pendant la filtration, de se préserver strictement du contact de l'air. Comme la liqueur, séparée du sesquioxyde de fer, ne contient pas d'ammoniaque libre, il ne s'y forme pas de sesquioxyde de manganèse.

Si, au contraire, la proportion du protoxyde de manganèse par rapport à celle du sesquioxyde de fer contenue dans la dissolution est considérable, il se précipite par l'action de l'ammoniaque, en même temps que le sesquioxyde de fer, une quantité de protoxyde de manganèse qui n'est pas peu considérable et qui ne peut pas se dissoudre, même par une ébullition prolongée de la liqueur qui contient du chlorure d'ammonium. Dans ce cas, le sesquioxyde de fer précipité possède une couleur un peu plus foncée que celle qu'il a lorsqu'il est pur. On doit alors, sans laver complètement le sesquioxyde de fer, le dissoudre dans l'acide chlorhydrique. Même lorsque le sesquioxyde de fer contient une très petite quantité de manganèse, il se produit, surtout par l'action d'une légère élévation de température, une odeur de chlore faible, mais nette. On chauffe la dissolution chlorhydrique pour transformer tout le sesquioxyde de manganèse en protoxyde, on fait bouillir de nouveau avec de l'ammoniaque et on continue à faire bouillir jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée. Le sesquioxyde de fer ainsi précipité est, après avoir été lavé, exempt de toute trace de protoxyde de manganèse.

Par cette méthode, on sépare le sesquioxyde de fer du protoxyde de manganèse (même lorsqu'il y a des quantités considérables de protoxyde de manganèse) aussi exactement qu'en ajoutant un acétate alcalin et en faisant bouillir (après avoir neutralisé par l'ammoniaque, si la liqueur était acide). La dissolution filtrée contient le protoxyde de manganèse.

La séparation du protoxyde de manganèse et du sesquioxyde de fer,

surtout lorsque la dissolution contient de petites quantités du premier et de grandes quantités du dernier, s'opère très bien au moyen du succinate d'ammoniaque. Cependant cette méthode est employée maintenant, bien qu'à tort, plus rarement qu'autrefois. Si les deux bases sont en dissolution dans un acide, dans l'acide chlorhydrique par exemple, on ajoute à la dissolution du chlorure d'ammonium, surtout lorsque la proportion du protoxyde de manganèse est un peu grande par rapport à celle du sesquioxyde de fer et on sature très exactement la dissolution par l'ammoniaque. Si la liqueur est très acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium, puisque, par la saturation au moyen de l'ammoniaque, il se produit une quantité suffisante d'un sel ammoniacal. La saturation par l'ammoniaque est surtout difficile lorsque la quantité de protoxyde de manganèse est considérable. Lorsque la liqueur est près d'être neutralisée, on doit ajouter l'ammoniaque avec précaution ; on se sert alors de préférence d'une dissolution ammoniacale étendue d'une grande quantité d'eau et on l'ajoute goutte à goutte à la liqueur jusqu'à ce que la couleur de cette dernière devienne rouge foncée, ce qui indique la formation d'un sel basique de sesquioxyde de fer, ou jusqu'à ce qu'il se précipite une certaine quantité de sesquioxyde de fer qui ne se redissolve plus par l'agitation. Le sesquioxyde de fer ainsi précipité se dissout souvent lorsqu'on laisse le tout pendant quelque temps en contact ou lorsqu'on chauffe à une température peu élevée, à environ 40°; on ajoute alors une très petite quantité d'ammoniaque qui produit de nouveau un précipité. La liqueur qui surnage la petite quantité de sesquioxyde de fer précipité, doit cependant avoir aussi une couleur rouge foncé et tenir encore en dissolution la plus grande partie du sesquioxyde de fer. Si, en manquant de précaution, on a versé trop d'ammoniaque et si on a précipité ainsi tout le sesquioxyde de fer, on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique très étendu, pour redissoudre la plus grande partie du sesquioxyde de fer.

On traite la liqueur ainsi obtenue par la dissolution d'un succinate neutre alcalin qui produit un précipité brun foncé de succinate de sesquioxyde de fer ; ce précipité est encore plus volumineux que le sesquioxyde de fer précipité par l'ammoniaque. La couleur du précipité est brun-cannelle, lorsque le sesquioxyde de fer s'est précipité à l'état de succinate de sesquioxyde de fer d'une basicité peu prononcée, ce que l'on doit éviter parce que le sel, précipité dans ce cas, se dissout légèrement dans l'eau de lavage. Mais si on traite une dissolution basique de sesquioxyde de fer par un succinate alcalin neutre, il se précipite un succinate de sesquioxyde de fer fortement basique ou un mélange de succinate de fer fortement basique et d'hydrate de sesquioxyde de fer qui n'est nullement dissout par l'eau de lavage, du moins lorsqu'elle est froide.

Lorsque, dans une dissolution qui n'est pas fortement basique, on a précipité le sesquioxyde de fer à l'état de succinate de sesquioxyde de fer, on doit, après la précipitation, faire bouillir le tout ; mais si la dissolution de sesquioxyde de fer était fortement basique, cela n'est pas utile.

Toutes ces précautions sont nécessaires pour que, avec le sesquioxyde de fer, il ne se précipite aucune trace de manganèse. Lorsque, avant l'addition du succinate alcalin, une petite quantité d'hydrate de sesquioxyde de fer était déjà précipitée à l'état d'hydrate, tandis que, au contraire, la plus grande partie du fer était restée dissoute et communiquait à la liqueur une couleur rouge, on peut être sûr qu'il ne s'est précipité avec le sesquioxyde de fer aucune trace de protoxyde de manganèse. Si, avant l'addition du succinate d'ammoniaque, la liqueur n'avait pas été convenablement saturée par l'ammoniaque, il peut rester des traces de succinate de sesquioxyde de fer en dissolution.

Si, dans la dissolution d'un sel neutre de sesquioxyde de fer, on veut précipiter le sesquioxyde de fer à l'état de succinate, on doit également additionner cette dissolution d'une très petite quantité d'ammoniaque avant d'ajouter le succinate alcalin, ou bien on doit au moins chauffer le tout après la précipitation.

Après le refroidissement complet, on jette sur un filtre le succinate de sesquioxyde de fer et on le lave avec de l'eau froide; l'eau chaude pourrait, mais seulement lorsque la basicité du succinate de sesquioxyde de fer est peu prononcée, le décomposer légèrement.

On peut, pour cette précipitation, se servir de succinate de soude cristallisé qu'il est toujours possible d'obtenir à l'état neutre; mais on emploie ordinairement le succinate neutre d'ammoniaque et, même dans un très grand nombre de cas, on ne doit employer que le succinate neutre d'ammoniaque (surtout lorsque, dans la liqueur filtrée, on doit déterminer les oxydes alcalins). On ne doit pas se servir de succinate d'ammoniaque cristallisé parce qu'il est acide; on doit, pour cette précipitation, se servir d'ammoniaque étendue, exactement saturée d'acide succinique.

On lave le succinate de sesquioxyde de fer, on le dessèche et on le calcine. Pendant la calcination, on doit entretenir avec soin dans le creuset de platine un courant d'air (en plaçant au bord du creuset un corps froid), pour que le charbon de l'acide succinique ne réduise pas une petite quantité de sesquioxyde de fer. Lorsqu'on n'opère que sur de petites quantités de succinate de sesquioxyde de fer, il est facile d'arriver à ce que, pendant la calcination, aucune trace de sesquioxyde de fer ne soit réduite à l'état de protoxyde; pour de grandes quantités, cela est un peu plus difficile. On peut cependant, après le lavage du succinate de sesquioxyde de fer, en séparer une certaine quantité de son acide succinique, en le traitant sur le filtre par l'ammoniaque étendue; l'ammoniaque enlève ainsi au succinate la plus grande partie de l'acide succinique, ce qui rend le volume du précipité plus faible et sa couleur plus foncée.

Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du succinate de sesquioxyde de fer, on détermine le protoxyde de manganèse.

La séparation du sesquioxyde de fer et du protoxyde de manganèse par cette méthode ne présente aucune difficulté, lorsque la quantité du sesquioxyde de fer est très considérable; s'il n'y a que de petites quantités

de sesquioxyde de fer, il devient difficile de neutraliser la liqueur par l'ammoniaque de manière que la plus grande partie du sesquioxyde de fer reste encore dissoute et qu'une petite portion seulement du sesquioxyde de fer soit précipitée; en effet, par l'addition d'une goutte d'ammoniaque, la totalité du sesquioxyde de fer peut souvent se séparer. La difficulté augmente encore lorsque, en même temps, la quantité de protoxyde de manganèse est très grande; en effet, l'air, par son contact avec la liqueur neutralisée, peut exercer une action oxydante sur le protoxyde de manganèse qui y est contenu et former du sesquioxyde de manganèse qui se précipiterait avec le sesquioxyde de fer. Si, par suite, une dissolution ne contient qu'une petite quantité de sesquioxyde de fer et s'il s'y trouve en même temps une quantité très considérable de protoxyde de manganèse, on opère de préférence de la manière suivante : On ajoute du chlorure d'ammonium à la dissolution et on précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque. Si la liqueur est très acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium. Le sesquioxyde de fer, précipité de cette manière, contient encore du manganèse. On a besoin seulement de le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, de chauffer la dissolution et de traiter par le succinate d'ammoniaque la dissolution refroidie pour précipiter le sesquioxyde de fer à l'état de succinate de sesquioxyde de fer, ce qui peut se faire très facilement puisque la dissolution contient une grande quantité de sesquioxyde de fer et une petite quantité de protoxyde de manganèse.

Dans la précipitation du sesquioxyde de fer à l'état de succinate, il est absolument nécessaire que la totalité du fer contenu dans la dissolution y soit à l'état de sesquioxyde de fer et qu'il n'y ait aucune trace de protoxyde de fer; en effet, ce dernier forme avec l'acide succinique un sel soluble. Si l'on n'est pas sûr qu'il en soit ainsi, on doit chauffer la dissolution avec de l'acide nitrique, ou bien y faire passer du gaz chlore, ou bien y ajouter du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique et chauffer ensuite le tout.

On ne peut précipiter le sesquioxyde de fer à l'état de succinate que lorsqu'il est en dissolution dans l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou l'eau régale. S'il y a, dans la liqueur, une très grande quantité d'acide sulfurique ou de bisulfate de potasse, on ne peut pas la saturer par l'ammoniaque, ainsi que cela est nécessaire pour la précipitation du sesquioxyde de fer, parce qu'il se précipiterait une trop grande quantité de sulfate basique de sesquioxyde de fer. On précipite, dans ce cas, le sesquioxyde de fer et en même temps une petite quantité de protoxyde de manganèse par un excès d'ammoniaque, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, sans le laver complètement, et on y sépare le sesquioxyde de fer du protoxyde de manganèse par la méthode indiquée.

Il faut opérer comme nous venons de l'indiquer lorsque, pour rechercher les oxydes du fer et du manganèse dans la substance à analyser, on a été dans la nécessité de la faire fondre d'abord avec du bisulfate de potasse et de traiter par l'eau la masse fondue.

Au lieu des succinates alcalins, on peut, d'après *Hisinger*, se servir également des benzoates alcalins qui précipitent le sesquioxyde de fer aussi complètement que les succinates : il faut observer ici les mêmes précautions que dans la précipitation du succinate de sesquioxyde de fer. Comme l'acide benzoïque était autrefois moins cher que l'acide succinique, il était avantageux de se servir d'acide benzoïque pour opérer la précipitation du sesquioxyde de fer : mais c'est le contraire qui a lieu maintenant dans le prix de ces deux acides. Du reste, le précipité de benzoate de sesquioxyde de fer est encore bien plus volumineux que celui de succinate et, comme l'acide benzoïque contient plus de carbone que l'acide succinique, on doit, dans la calcination du benzoate de sesquioxyde de fer, craindre encore bien plus qu'une petite quantité du sesquioxyde de fer ne soit réduite. On peut cependant, en traitant le benzoate de sesquioxyde de fer par l'ammoniaque, comme cela a été indiqué pour le succinate de sesquioxyde de fer, en séparer la plus grande partie de l'acide benzoïque.

Dans un grand nombre de cas, on opère la séparation du sesquioxyde de fer et du protoxyde de manganèse au moyen du carbonate de baryte. Il faut que le fer, contenu dans la dissolution, y soit entièrement au maximum d'oxydation et il n'est pas bon d'employer une dissolution très acide. Après avoir ajouté à la dissolution un excès de carbonate de baryte, on laisse reposer le tout à la température ordinaire pendant peu de temps seulement (environ un quart d'heure ou une demi-heure, mais pas plus), en ayant soin d'agiter fréquemment. On lave avec de l'eau à la température ordinaire, et, dans la liqueur filtrée, on précipite le protoxyde de manganèse, après avoir séparé la baryte au moyen de l'acide sulfurique. Le résidu lavé est dissous dans l'acide chlorhydrique : on en sépare au moyen de l'acide sulfurique la baryte dissoute et on précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque.

D'après *Deville*, on peut séparer les oxydes du fer de ceux du manganèse en les transformant d'abord en sulfates de protoxyde. Si le manganèse est à l'état de peroxyde et s'il est mélangé avec du sesquioxyde de fer, on traite le mélange des deux oxydes par un mélange d'acide oxalique et d'acide nitrique qui les dissout, on ajoute de l'acide sulfurique et on chauffe le tout dans un creuset de platine taré jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique soit chassé. On oxyde le fer au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique, de manière à le transformer en sesquioxyde et on chauffe le creuset bien uniformément à une température peu élevée, jusqu'à ce qu'il ne se perde plus de poids. Il se forme ainsi un mélange de sesquioxyde de fer et de sulfate de protoxyde de manganèse que l'on pèse et que l'on traite ensuite par l'eau qui dissout le sulfate de protoxyde de manganèse, tandis qu'elle laisse comme résidu insoluble du sesquioxyde de fer que l'on pèse, après l'avoir calciné. La différence donne le sulfate de protoxyde de manganèse dont on peut aussi déterminer la quantité directement en évaporant la dissolution jusqu'à siccité et en calcinant légèrement le résidu de la dessiccation.

Il paraît cependant difficile d'obtenir par cette méthode un résultat exact. Des expériences, faites dans ce but, ont prouvé que le sesquioxyde de fer ne pouvait pas être obtenu ainsi exempt de manganèse.

Séparation du protoxyde de fer et du protoxyde de manganèse.

Lorsqu'une substance contient du protoxyde de fer et du protoxyde de manganèse et lorsqu'on veut opérer la séparation de ces deux oxydes, on transforme d'abord le protoxyde de fer en sesquioxyde et on sépare ensuite les deux oxydes par les méthodes précédemment décrites. Pour effectuer l'oxydation du protoxyde de fer, on fait chauffer le mélange des deux oxydes avec de l'acide nitrique, ou mieux avec de l'eau régale, ou mieux encore avec de l'acide chlorhydrique, après avoir ajouté un peu de chlorate de potasse : on peut aussi opérer l'oxydation par l'action du chlore. Ces réactifs ne déterminent pas à chaud l'oxydation du protoxyde de manganèse.

Séparation du sesquioxyde de fer et de la zircone.

On sépare le sesquioxyde de fer de la zircone au moyen de l'acide tartrique et du sulfure d'ammonium de la même manière que cela a été indiqué pour la séparation du protoxyde de manganèse et de la zircone (p. 119). On étend la dissolution d'une grande quantité d'eau, on y ajoute de l'acide tartrique et on la sursature par l'ammoniaque : de cette manière, ni le sesquioxyde de fer, ni la zircone ne sont précipités. On ajoute ensuite du sulfure d'ammonium qui produit un précipité noir de sulfure de fer, tandis que la liqueur qui surnage ce précipité paraît jaunâtre. On opère plus facilement la séparation rapide du volumineux précipité de sulfure de fer si l'on chauffe la liqueur avant d'ajouter le sulfure d'ammonium. Lorsque le précipité s'est complètement déposé, on le filtre sans interruption : si la liqueur est restée verdâtre, on la fait digérer préalablement à une chaleur très peu élevée à l'abri du contact de l'air, jusqu'à ce qu'elle soit devenue jaunâtre. On filtre pendant que la liqueur est encore chaude, on effectue aussi rapidement que possible le lavage complet du précipité, en se servant pour ce lavage d'eau chaude qui contient du sulfure d'ammonium, et on transforme le sulfure de fer ainsi obtenu en sesquioxyde de fer, comme cela a été expliqué page 133, ou en sulfure de fer, comme cela a été indiqué page 134.

La précipitation du sulfure de fer par cette méthode dans une dissolution qui contient de l'acide tartrique et de la zircone, peut ne pas être effectuée avec succès par les chimistes inexpérimentés. Si la filtration a été interrompue et si l'entonnoir n'a pas été bien couvert pendant l'opération, l'eau de lavage qui passe au travers du filtre a souvent une couleur noirâtre : il faut alors filtrer le tout une seconde fois. Dans tous les cas, il est bon, dans la filtration du sulfure de fer, de changer de vase lorsque

la liqueur dans laquelle le sulfure de fer était en suspension a complètement passé au travers du filtre, et de recevoir l'eau de lavage dans un autre vase, afin que, si l'eau de lavage passe d'abord noire ou verte, on n'en ait pas une trop grande quantité à filtrer de nouveau.

Si la liqueur filtrée n'a pas une couleur jaune pure, mais si elle a une couleur trop faiblement verdâtre et si on laisse reposer quelque temps le tout à l'abri du contact de l'air, il s'en dépose une petite quantité de sulfure de fer. Il est bon, dans ce cas, de décanter la plus grande partie de la liqueur claire avant de séparer par filtration cette petite quantité de sulfure de fer.

On évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de fer et on calcine le résidu de la dessiccation dans un creuset de platine au contact de l'air, jusqu'à ce que le résidu soit devenu blanc. Cela présente quelque difficulté lorsque la quantité de substance est assez considérable, parce qu'il est difficile d'incinérer complètement le charbon de l'acide tartrique : si, cependant, on chauffe un peu fortement et si on peut employer un petit chalumeau à gaz, on peut facilement opérer la combustion complète de ce charbon. On pèse la zircone ainsi obtenue : si l'acide tartrique dont on s'est servi était impur, et s'il contenait, par exemple, de la chaux, on retrouve, après l'expérience, cette dernière avec la zircone.

D'après *Rivot*, on peut opérer la séparation de la zircone et du sesquioxyde de fer de la manière suivante : On précipite de leur dissolution les deux oxydes par l'ammoniaque, on lave le précipité, on le calcine et on le réduit en poudre : on pèse une certaine quantité de la poudre et on la met dans une nacelle de porcelaine, tarée d'avance, que l'on introduit dans un tube de porcelaine placé dans un fourneau à réverbère et on chauffe à une température rouge intense en faisant passer dans le tube un courant d'hydrogène bien sec. Après avoir laissé complètement refroidir le tout sans cesser de faire passer de l'hydrogène, on pèse la nacelle de porcelaine. (Bien que l'appareil indiqué par *Rivot*, soit très convenable, on peut aussi opérer la réduction dont nous parlons en ce moment dans l'appareil représenté fig. 1, page 105, dans lequel on remplace la lampe à alcool par un chalumeau à gaz; on place la poudre dans le petit creuset de platine ou de porcelaine : l'opération nous paraît plus facile à surveiller). La perte de poids indique la quantité d'oxygène qui était combinée avec le fer dans le sesquioxyde de fer. On peut déduire de la quantité d'oxygène la quantité de sesquioxyde de fer qui était contenue dans le mélange : en effet, la zircone ne subit aucune modification lorsqu'on la calcine dans un courant d'hydrogène. On ne doit pas recommander de recueillir l'eau qui se produit par la réduction du sesquioxyde de fer en adaptant à l'appareil un tube à chlorure de calcium pesé d'avance : la détermination de l'eau par ce moyen ne donnerait pas, dans tous les cas, des résultats très exacts. Un contrôle bien plus exact, qui est surtout très nécessaire lorsque la quantité de sesquioxyde de fer qui est mélangée à

la zircone est peu considérable, est de laisser digérer pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire avec de l'acide nitrique très étendu le mélange préalablement refroidi et pesé. On doit employer, dans ce cas, de l'acide nitrique ordinaire d'une pesanteur spécifique de 1,2, étendu d'au moins 30 parties d'eau : mais il vaut mieux encore traiter le mélange par un acide nitrique encore plus étendu, ou bien verser sur ce mélange de l'eau pure et y ajouter de temps en temps un peu d'acide nitrique, pour obtenir un dégagement de gaz très lent. De cette manière, on dissout complètement le fer sans attaquer la zircone. On filtre pour séparer la zircone, on dessèche cette dernière, on la calcine et on la pèse immédiatement après l'avoir calcinée : on chauffe la dissolution pour y transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer que l'on précipite par l'ammoniaque.

Ce mode de séparation donne, dans le cas dont nous nous occupons, des résultats plus exacts que lorsqu'on l'applique à la séparation du sesquioxyde de fer et de la glucine ou à celle du sesquioxyde de fer et de l'alumine, parce qu'une certaine quantité de glucine et d'alumine pourrait être entraînée par le courant de gaz hydrogène pendant la calcination, ce qui se produit à un degré bien moindre avec la zircone.

Un mode de détermination très facile et très sûr du sesquioxyde de fer, lorsqu'il est en combinaison avec la zircone, est sans contredit la méthode volumétrique. La détermination s'opère alors comme pour la séparation du sesquioxyde de fer et de l'alumine, ainsi que cela sera indiqué plus loin. On calcine la combinaison de zircone et de sesquioxyde de fer, on la pèse et on la rend soluble dans l'eau en la faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré.

Berthier a proposé une autre méthode pour séparer la zircone du sesquioxyde de fer lorsqu'ils se trouvent ensemble dans une dissolution. On sature leur dissolution chlorhydrique par un courant de gaz hydrogène sulfuré et on y ajoute un excès d'ammoniaque qui précipite en même temps la zircone et le sulfure de fer qui s'est formé. On laisse le précipité se déposer à l'abri du contact de l'air, on décante une quantité aussi grande que possible de la liqueur qui le surnage et qui contient du sulfure d'ammonium et on ajoute immédiatement au précipité une quantité d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux assez considérable pour que l'on puisse reconnaître la présence de l'acide sulfureux à son odeur. Le sulfure de fer est ainsi transformé en hyposulfite de sesquioxyde de fer et reste dissous, tandis que la zircone de couleur blanche ne se dissout pas et reste comme résidu. On la jette sur un filtre, on en opère le lavage, on la calcine en y ajoutant un peu de carbonate d'ammoniaque et on en détermine le poids. On traite la liqueur filtrée par l'acide nitrique qui oxyde le fer et on détermine ce dernier à l'état de sesquioxyde de fer.

Si, par suite de l'addition d'un excès d'acide sulfureux, il s'est dissous une trace de zircone, cette zircone se sépare complètement lorsqu'on fait bouillir la dissolution.

Cette méthode est cependant plus convenable pour obtenir de la zircone entièrement exempte de fer que pour opérer la séparation quantitative des deux bases.

La séparation du sesquioxyde de fer et de la zircone ne peut pas être opérée en transformant au moyen de l'hydrogène sulfuré le sesquioxyde de fer en protoxyde de fer et en précipitant la zircone par le carbonate de baryte : en effet, la zircone n'est pas complètement précipitée par le carbonate de baryte.

Séparation du sesquioxyde de fer et des oxydes du cerium, du lanthane et du didyme.

On sépare le sesquioxyde de fer des oxydes du cerium, du lanthane et du didyme au moyen du sulfate de potasse. — Il est cependant nécessaire d'observer ici que les sels doubles que ces oxydes forment en se combinant avec le sulfate de potasse peuvent, d'après *Scheerer*, être mélangés de sulfate de sesquioxyde de fer lorsque la dissolution est trop concentrée et ne contient pas une petite quantité d'acide libre, spécialement d'acide chlorhydrique. — La séparation du sesquioxyde de fer et des oxydes que nous venons d'indiquer, peut être opérée également au moyen de l'acide oxalique ; mais, pour cela, il faut avoir soin que le fer existe dans la liqueur à l'état de sesquioxyde, et non à l'état de protoxyde.

Séparation du sesquioxyde de fer et de l'yttria.

On sépare ordinairement l'yttria du sesquioxyde de fer en sursaturant exactement par l'ammoniaque la dissolution des deux substances, en précipitant dans cette dissolution le sesquioxyde de fer par le succinate d'ammoniaque, en filtrant la liqueur pour en séparer le succinate de sesquioxyde de fer, et en y ajoutant une plus grande quantité d'ammoniaque qui en précipite l'yttria. Il faut cependant observer ici que la dissolution doit être étendue, qu'après la précipitation du sesquioxyde de fer par le succinate d'ammoniaque, on doit chauffer le tout, et que l'on doit filtrer le précipité de sesquioxyde de fer immédiatement après le refroidissement. En effet, le succinate d'yttria est peu soluble : il ne se précipite cependant pas immédiatement, mais seulement au bout de quelque temps, même dans les dissolutions concentrées. Le succinate d'yttria, après qu'il s'est précipité, se redissout difficilement dans l'eau froide, mais plus facilement dans l'eau chaude.

La séparation du sesquioxyde de fer et de l'yttria peut aussi être opérée au moyen du carbonate de baryte qui ne précipite pas l'yttria à la température ordinaire.

C'est au moyen de l'acide oxalique que l'on sépare le mieux l'yttria du sesquioxyde de fer : il faut seulement faire attention à ce que le fer soit contenu dans la dissolution à l'état de sesquioxyde.

Séparation du sesquioxyde de fer et de la thorine.

On opère la séparation du sesquioxyde de fer et de la thorine au moyen du sulfate de potasse ou bien au moyen de l'acide oxalique.

Séparation du sesquioxyde de fer et de la glucine.

La séparation du sesquioxyde de fer et de la glucine peut être opérée au moyen du carbonate de baryte qui ne précipite pas la glucine de ses dissolutions à la température ordinaire et qui ne précipite que le sesquioxyde de fer : cependant cette méthode ne doit pas être recommandée.

On ne peut pas séparer complètement la glucine à la température ordinaire au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse : il vaut mieux dissoudre les deux bases dans l'acide chlorhydrique, ajouter à la dissolution une quantité d'ammoniaque assez grande pour que les deux bases soient partiellement précipitées et additionner le tout de carbonate d'ammoniaque : de cette manière, la glucine est dissoute, mais il se dissout en même temps une quantité considérable de sesquioxyde de fer. Plus le carbonate d'ammoniaque contient d'acide carbonique, plus la quantité d'oxyde de fer dissoute est considérable. Lorsque, cependant, on laisse reposer le tout pendant quelque temps à la température ordinaire, le sesquioxyde de fer qui s'était dissous se dépose peu à peu. On peut ensuite ajouter une goutte de sulfure d'ammonium pour précipiter à l'état de sulfure de fer le sesquioxyde de fer qui pourrait être encore en dissolution. On filtre la liqueur pour la séparer du sesquioxyde de fer, on la rend acide au moyen de l'acide chlorhydrique et on y précipite la glucine par l'ammoniaque.

On peut aussi opérer la séparation de la glucine et du sesquioxyde de fer au moyen de l'acide tartrique et du sulfure d'ammonium de la même manière que cela a été indiqué pour la séparation de la zircone et du sesquioxyde de fer (page 143).

Dans la combinaison de la glucine et du sesquioxyde de fer, on opère très bien la détermination de la quantité de sesquioxyde de fer par la méthode volumétrique en opérant ainsi qu'il sera indiqué pour la détermination du sesquioxyde de fer dans la combinaison de l'alumine et du sesquioxyde de fer (voyez plus loin).

D'après *Rivot*, on peut séparer la glucine du sesquioxyde de fer de la même manière que la zircone (page 144), en réduisant le sesquioxyde de fer au moyen du gaz hydrogène et en dissolvant le fer métallique au moyen de l'acide nitrique très étendu dans lequel la glucine n'est pas soluble lorsqu'elle a été très fortement calcinée. La séparation de la glucine et du sesquioxyde de fer par cette méthode peut quelquefois ne pas être aussi exacte que celle de la zircone et du sesquioxyde de fer; en effet, il peut arriver que le courant d'hydrogène entraîne mécaniquement une petite

quantité de glucine, ce qui n'a lieu qu'à un degré bien moindre pour la zircone qui est plus lourde.

Lorsque, par l'action d'un courant de gaz hydrogène sur le mélange de sesquioxyde de fer et de glucine, le sesquioxyde de fer a été réduit à l'état métallique, on peut aussi, dans le mélange, séparer le fer de la glucine au moyen du gaz acide chlorhydrique par une méthode qui sera indiquée plus loin, lorsqu'il sera question de la séparation du fer et de l'alumine.

Séparation du sesquioxyde de fer et de l'alumine.

On peut opérer la séparation du sesquioxyde de fer et de l'alumine au moyen de l'hydrate de potasse. Pour cela, on évapore la dissolution jusqu'à un petit volume dans une capsule d'argent ou de platine, on la mélange avec une dissolution d'hydrate de potasse pure et on la fait bouillir légèrement. De cette manière, l'alumine et le sesquioxyde de fer sont d'abord précipités; mais si la quantité de potasse est suffisante, l'alumine se redissout. A mesure que l'alumine se dissout, la portion insoluble qui finit par être composée uniquement de sesquioxyde de fer, prend une couleur brune plus foncée. On filtre, on lave le sesquioxyde de fer qui reste sur le filtre et, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sesquioxyde de fer, on précipite l'alumine en sursaturant cette liqueur par l'acide chlorhydrique et en précipitant l'alumine par le carbonate d'ammoniaque ou mieux par le sulfure d'ammonium : dans ce dernier cas, il faut préalablement saturer la dissolution par l'ammoniaque.

Si la quantité de sesquioxyde de fer qui était combinée à l'alumine était très peu considérable, et s'il ne s'en trouvait qu'environ 1 pour 100 dans la masse employée à l'expérience, un seul traitement par l'hydrate de potasse suffit pour séparer complètement l'alumine du sesquioxyde de fer. Mais si la quantité du sesquioxyde de fer est considérable, on peut être convaincu que le sesquioxyde de fer qui ne s'est pas dissous contient encore de l'alumine. On doit enlever du filtre le sesquioxyde de fer pendant qu'il est encore à moitié humide, traiter le filtre par l'acide chlorhydrique pour en séparer tout le sesquioxyde de fer, ajouter à la liqueur encore acide le sesquioxyde de fer encore humide que l'on a enlevé du filtre et qui se dissout ordinairement dans cette liqueur, et traiter de nouveau la dissolution par une dissolution d'hydrate de potasse. La dissolution, filtrée et sursaturée par l'acide chlorhydrique, donne souvent encore par le carbonate d'ammoniaque ou par le sulfure d'ammonium un précipité très considérable d'alumine. On doit recommencer de nouveau cette opération jusqu'à ce que la liqueur, séparée du sesquioxyde de fer, ne donne plus de précipité d'alumine. Pour des quantités très considérables de sesquioxyde de fer, on est obligé de traiter à trois ou quatre reprises le sesquioxyde de fer par l'hydrate de potasse de la manière indiquée. — Des expériences répétées ont démontré que, même pour des quantités considérables de sesquioxyde de fer, on peut séparer du sesquioxyde de fer la

totalité de l'alumine en versant goutte à goutte la dissolution chlorhydrique des deux bases dans une dissolution bouillante d'hydrate de potasse qui ne soit pas trop étendue, et en ayant soin de bien agiter le mélange des deux dissolutions.

Comme le sesquioxyde de fer ainsi obtenu contient de petites quantités de potasse, on doit le dissoudre de nouveau dans l'acide chlorhydrique et le précipiter de cette dissolution par l'ammoniaque.

Dans l'emploi de cette méthode, un chimiste inexpérimenté peut être incertain s'il a ajouté une quantité convenable de potasse à la liqueur qui contient en même temps du sesquioxyde de fer et de l'alumine ; en effet, la couleur brun-foncé du sesquioxyde de fer qui est en suspension dans la liqueur peut induire en erreur. Ce n'est que lorsqu'on a filtré et lorsqu'on a séparé ainsi du sesquioxyde de fer insoluble l'alumine dissoute dans la potasse, que l'on peut s'assurer qu'on a employé une quantité suffisante de potasse en ajoutant une goutte d'acide chlorhydrique à la liqueur alcaline. Si, par l'action de l'acide chlorhydrique, il se forme un léger nuage provenant de la séparation d'une certaine quantité d'alumine, qui disparaisse par l'agitation, c'est qu'il y avait un excès de potasse. Si, cependant, la quantité d'alumine qui était combinée avec le sesquioxyde de fer est très faible, cet essai ne donne pas de résultat exact.

Lorsque, dans un mélange d'alumine et de sesquioxyde de fer, on veut séparer les deux bases l'une de l'autre, on ne doit pas, lorsqu'il a été calciné, le traiter par la dissolution d'hydrate de potasse : en effet, l'alumine calcinée ne se dissout pas dans une dissolution d'hydrate de potasse. Il faut alors faire fondre le mélange avec de l'hydrate de potasse dans un creuset d'argent au-dessus d'une lampe. On traite par l'eau chaude la masse verte résultant de la fusion : de cette manière, l'aluminate de potasse se dissout complètement, tandis que le sesquioxyde de fer reste comme résidu insoluble. On dissout ce dernier dans l'acide chlorhydrique et on le précipite de la dissolution par l'ammoniaque, parce qu'il contient une très petite quantité de potasse dont on le sépare ainsi. Cette méthode a cependant l'inconvénient que le sesquioxyde de fer peut contenir une très petite quantité d'oxyde d'argent qui reste comme résidu insoluble sous forme de chlorure d'argent lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique, surtout si l'on étend d'eau la dissolution. Il suffit de faire fondre une seule fois avec l'hydrate de potasse la combinaison d'alumine et de sesquioxyde de fer pour en opérer la décomposition complète, bien que la quantité de sesquioxyde de fer qui était combinée avec l'alumine fût considérable. Même dans le cas où les deux bases existent dans une dissolution et où elles ont été précipitées de cette dissolution par l'ammoniaque, on doit conseiller d'opérer ainsi. On peut faire fondre avec de l'hydrate de potasse le précipité préalablement desséché.

Pour séparer dans une dissolution l'alumine du sesquioxyde de fer, on transforme quelquefois ce dernier en protoxyde de fer et on opère la séparation au moyen de l'hydrate de potasse. La transformation du sesqui-

oxyde de fer en protoxyde de fer s'opère facilement en ajoutant à la dissolution acide une petite quantité d'une dissolution d'acide sulfureux ou de sulfite alcalin et en chauffant le tout. Si on ajoute à la dissolution ainsi obtenue un excès de dissolution d'hydrate de potasse et si on fait bouillir le tout, le protoxyde de fer se sépare sous forme d'un précipité vert foncé, presque noir, qui contient plus ou moins de sesquioxyde, tandis que l'alumine reste dissoute. Cependant, même en modifiant ainsi cette méthode, on n'obtient pas de résultat exact : lorsqu'on ajoute une quantité trop grande d'acide sulfureux, il peut, par l'action de la chaleur, se précipiter un peu de sulfite d'alumine.

Lorsqu'on a réduit le sesquioxyde de fer à l'état de protoxyde au moyen de l'acide sulfureux, on ne peut pas réussir à le séparer de l'alumine par l'ébullition avec une dissolution de chlorure d'ammonium. Il est du reste difficile de préserver la liqueur du contact de l'air assez complètement pour qu'il ne s'opère pas une oxydation partielle du protoxyde de fer qui donne ainsi naissance à une petite quantité de sesquioxyde : mais, lors même que l'on serait parvenu à l'éviter, il se précipite avec l'alumine une petite quantité de protoxyde de fer qui donne à l'alumine une légère teinte grise et qui ne peut pas être séparée de l'alumine, même par une ébullition prolongée.

D'après *Rivot*, on peut opérer la séparation de l'alumine et du sesquioxyde de fer par la méthode qui a été indiquée pour la séparation de la zirconie et du sesquioxyde de fer (page 144). Il peut se produire ici une perte très légère qui provient de ce que le courant de gaz hydrogène peut entraîner mécaniquement une quantité excessivement petite d'alumine.

On peut aussi séparer l'alumine du sesquioxyde de fer au moyen de l'acide tartrique et du sulfure d'ammonium, comme on l'a indiqué pour la glucine et la zirconie (page 143).

D'après *Deville*, on opère avec exactitude la séparation du fer et de l'alumine en exposant à l'action réductrice du gaz hydrogène le mélange de sesquioxyde de fer et d'alumine placé préalablement dans une nacelle de porcelaine, comme dans la méthode de *Rivot*, et en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur le mélange de fer et d'alumine ainsi obtenu que l'on a soin de maintenir à une température rouge intense : le fer se transforme ainsi en chlorure de fer et se volatilise. Après que le fer s'est volatilisé, on fait passer de nouveau un courant de gaz hydrogène dans lequel on laisse refroidir le tout. Le fer se volatilise ainsi complètement et l'alumine reste comme résidu à l'état pur. On la pèse et on obtient par différence la quantité de sesquioxyde de fer. Si l'on veut cependant doser directement le sesquioxyde de fer, on doit dissoudre dans l'eau et séparer le chlorure de fer qui s'est sublimé et qui s'est condensé dans le tube et dans le ballon qui y est adapté : pour cela, on fait bouillir de l'acide chlorhydrique et on fait passer les vapeurs dans l'appareil légèrement penché.

Chancel a proposé, pour la séparation du sesquioxyde de fer et de l'alumine, l'emploi de l'hyposulfite de soude qui, à la température de l'ébulli-

tion, précipite l'alumine, tandis que le sesquioxyde de fer est réduit à l'état de protoxyde et reste dissous. On opère de la manière suivante : On dissout les deux oxydes dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique étendu, on sursature presque complètement par le carbonate de soude l'acide libre de la dissolution et on l'étend avec une quantité d'eau assez considérable pour qu'il existe une partie d'oxyde pour 500 parties de dissolution. A la dissolution qui doit être froide, on ajoute un petit excès d'hyposulfite de soude : lorsque la coloration brun-rouge qui se produit d'abord a entièrement disparu et lorsque la dissolution est entièrement décolorée, on la chauffe jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune odeur d'acide sulfureux. On lave l'alumine précipitée et on la calcine pour la séparer du soufre qui s'est précipité en même temps. On réunit la liqueur filtrée et l'eau de lavage, on les concentre par évaporation, de manière à les ramener à un petit volume, on y ajoute de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse pour y transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer, et, après avoir séparé par filtration le soufre qui s'est déposé, on précipite le fer au moyen de l'ammoniaque à l'état de sesquioxyde de fer.

Lorsqu'on emploie cette méthode, il est difficile de précipiter complètement l'alumine. Même par une ébullition prolongée, il reste ordinairement en dissolution une quantité d'alumine qui est loin d'être peu considérable, et il se dissout dans la liqueur une quantité d'alumine encore plus grande lorsque le tout reste en contact pendant quelque temps, sans que l'on opère la filtration (ANALYSE QUALITATIVE, page 476).

Le moyen le plus facile et le plus rapide de doser le sesquioxyde de fer lorsqu'il est combiné avec l'alumine, est sans contredit la méthode volumétrique : cette méthode donne du reste des résultats très exacts. On dissout dans l'acide chlorhydrique une quantité pesée de la combinaison ; on ajoute du zinc métallique à la dissolution pour y réduire le sesquioxyde de fer à l'état de protoxyde de fer et on détermine au moyen de l'hypermanganate de potasse la quantité de protoxyde de fer. L'inconvénient de l'emploi de cette méthode est qu'il devient difficile de doser ensuite directement l'alumine : on la déduit par différence. En outre, lorsque la combinaison a été calcinée, la dissolution dans l'acide chlorhydrique ne s'opère que difficilement et exige souvent beaucoup de temps. On peut, du reste, lorsque la combinaison a été calcinée, la rendre facilement soluble dans l'eau en la faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré ou en la faisant fondre avec du bisulfate de potasse.

Séparation du sesquioxyde de fer et de la magnésie.

On sépare la magnésie du sesquioxyde de fer presque de la même manière que le protoxyde de manganèse, ou bien en chauffant le mélange avec une dissolution de chlorure d'ammonium, ou bien en faisant bouillir la dissolution après y avoir ajouté de l'acétate alcalin : on peut aussi opérer

la séparation au moyen d'un succinate alcalin ou au moyen du carbonate de baryte. Par toutes ces méthodes, la magnésie est en général séparée du sesquioxyde de fer d'une manière plus sûre et plus complète que le protoxyde de manganèse : en outre, pour la magnésie, il est bien moins à craindre que pour le protoxyde de manganèse que le sesquioxyde de fer précipité soit mélangé avec une certaine quantité de l'autre base, parce que l'oxygène de l'air n'exerce pas d'action sur la magnésie. Pour ce qui concerne la séparation de la magnésie et du sesquioxyde de fer par l'ébullition avec le chlorure d'ammonium, elle réussit bien mieux que la séparation de la magnésie et de l'alumine par le même procédé (page 64), parce que le sesquioxyde de fer se sépare à un état dans lequel il peut être facilement lavé. Lorsque, autrefois, on cherchait à séparer à la température ordinaire ou même à chaud le sesquioxyde de fer de la magnésie au moyen de l'ammoniaque dans une dissolution acide ou dans une dissolution qui contenait du chlorure d'ammonium, le sesquioxyde de fer précipité contenait toujours de la magnésie que l'on séparait en redissolvant le précipité et en précipitant le sesquioxyde de fer à l'état de succinate. Mais si, après avoir ajouté de l'ammoniaque, on fait bouillir jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée, on peut, lorsqu'il existe une quantité suffisante de chlorure d'ammonium, opérer une séparation complète.

Dans certains cas, la séparation de la magnésie et du sesquioxyde de fer peut être opérée comme celle de l'alumine et de la magnésie en ajoutant de l'acide tartrique, en sursaturant par l'ammoniaque et en ajoutant du phosphate de soude (page 69). Ce mode de séparation présente ici l'avantage que, après la séparation du phosphate ammoniaco-magnésien, on peut précipiter le sesquioxyde de fer par le sulfure d'ammonium, tandis que l'alumine ne peut pas être précipitée par le sulfure d'ammonium dans les mêmes circonstances. Il faut cependant observer ici que le sulfure de fer précipité peut contenir un peu d'acide phosphorique qui, lorsqu'on transforme le sulfure de fer en sesquioxyde de fer, reste mélangé avec ce dernier.

Pour opérer la séparation du sesquioxyde de fer et de la magnésie lorsque les deux bases sont en petite quantité, le mode de séparation le plus facile est de neutraliser la dissolution par l'ammoniaque, d'y ajouter du sulfure d'ammonium et de précipiter la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de fer, sans décomposer le sulfure d'ammonium en excès. Il faut observer ici que le sulfure d'ammonium que l'on emploie doit être aussi exempt d'ammoniaque que possible, parce que, sans cela, il pourrait se précipiter avec le sulfure de fer un peu de magnésie.

Séparation du sesquioxyde de fer, de la chaux et de la strontiane.

On sépare le sesquioxyde de fer de la chaux et de la strontiane au moyen de l'ammoniaque qui ne précipite pas les deux oxydes terreux; on filtre

pour séparer ces deux derniers du sesquioxyde de fer qui s'est précipité et on les détermine dans la liqueur filtrée. Il faut avoir soin de ne pas trop concentrer la dissolution, de filtrer et de laver très rapidement le précipité de sesquioxyde de fer, et de préserver autant que possible, pendant la filtration, le précipité du contact de l'air atmosphérique, parce que, sans cela, ce précipité pourrait contenir du carbonate de chaux ou du carbonate de strontiane. Après que le sesquioxyde de fer a été calciné et pesé, on doit s'assurer de la présence ou de l'absence des carbonates terreux, comme cela a été indiqué pour l'alumine (page 71).

Il n'est cependant pas nécessaire d'observer ces précautions lorsque, après la précipitation du sesquioxyde de fer, on a soin de faire bouillir le tout et de continuer à chauffer jusqu'à ce que l'ammoniaque libre se soit volatilisée; il faut qu'il existe ici une quantité d'un sel ammoniacal assez grande pour que les traces d'oxydes alcalino-terreux qui pourraient exister dans le sesquioxyde de fer à l'état d'hydrates ou à l'état de carbonates (lorsqu'ils se sont transformés en carbonates par le contact de l'air), puissent se dissoudre lorsqu'on chauffe le tout. Si, avant la saturation par l'ammoniaque, les dissolutions étaient seulement un peu acides, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium.

Mais si le mélange du sesquioxyde de fer avec la chaux ou avec le carbonate de chaux a été exposé à la température très élevée du rouge-blanc, la séparation ne s'opère que par une ébullition prolongée avec une dissolution de chlorure d'ammonium qu'il faut même répéter plusieurs fois, en sorte que ce mode de séparation ne peut pas être employé dans ce cas pour une analyse quantitative. Les mélanges de carbonate de chaux et de sesquioxyde de fer que l'on rencontre dans la nature ne peuvent également être décomposés qu'avec difficulté par l'ébullition avec une dissolution de chlorure d'ammonium.

Lorsqu'une dissolution contient de petites quantités de chaux et de grandes quantités de sesquioxyde de fer, on ne peut pas plus précipiter la chaux que le sesquioxyde de fer à l'état de tartrate en ajoutant de l'acide tartrique et en sursaturant par l'ammoniaque. Si la chaux existe seule dans une dissolution et s'il n'y a pas en même temps du sesquioxyde de fer, la chaux est cependant précipitée à l'état de tartrate de chaux lorsqu'on ajoute de l'acide tartrique à la dissolution et lorsqu'on sursature par l'ammoniaque; si la chaux est en petite quantité, la précipitation ne s'opère qu'au bout de quelque temps. On peut utiliser dans certains cas la propriété que possède la chaux en présence de l'oxyde de fer de ne pas être précipitée à l'état de tartrate de chaux, pour séparer le sesquioxyde de fer d'une petite quantité de chaux (et de magnésie). Après avoir ajouté de l'acide tartrique et avoir sursaturé par l'ammoniaque, on peut séparer la chaux au moyen de l'acide oxalique (et la magnésie au moyen du phosphate de soude à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien) et précipiter ensuite le sesquioxyde de fer au moyen du sulfure d'ammonium.

Séparation du sesquioxyde de fer et de la baryte.

Pour séparer la baryte du sesquioxyde de fer, on précipite la baryte au moyen de l'acide sulfurique et, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfate de baryte, on précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque. — La séparation du sesquioxyde de fer et de la baryte peut aussi être opérée par l'ébullition avec une dissolution de chlorure d'ammonium comme celle du sesquioxyde de fer et des autres bases alcalino-terreuses.

Séparation du sesquioxyde de fer, de l'alumine, du protoxyde de manganèse, de la magnésie et de la chaux.

On a très fréquemment à opérer la séparation de ces bases ; beaucoup de silicates naturels notamment les contiennent toutes. Il ne faut pas, pour opérer la séparation de ces bases, sursaturer tout de suite par l'ammoniaque la dissolution chlorhydrique de la combinaison à analyser, faire bouillir jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée pour séparer ainsi en même temps l'alumine et le sesquioxyde de fer et faire passer dans la liqueur filtrée un courant de gaz chlore pour y transformer le protoxyde de manganèse en sesquioxyde de manganèse afin de le séparer ainsi de la magnésie et de la chaux. Il vaut mieux étendre la dissolution chlorhydrique d'une quantité d'eau suffisante, y ajouter de l'acétate de soude, transformer immédiatement le protoxyde de manganèse en sesquioxyde au moyen du gaz chlore, sursaturer par l'ammoniaque la dissolution acide, faire bouillir et précipiter ainsi ensemble l'alumine, le sesquioxyde de manganèse et le sesquioxyde de fer. On lave le précipité, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et on chauffe la dissolution ; en sursaturant par l'ammoniaque et en faisant bouillir, on peut séparer du sesquioxyde de fer et de l'alumine le protoxyde de manganèse, lorsqu'il n'est pas en quantité considérable. On ne peut pas séparer le protoxyde de manganèse de l'alumine et du sesquioxyde de fer au moyen d'un succinate alcalin, parce que le succinate d'alumine n'est pas aussi insoluble que le succinate de sesquioxyde de fer ; mais on peut opérer cette séparation au moyen du carbonate de baryte.

Séparation du sesquioxyde de fer et des oxydes alcalins.

On opère la séparation du sesquioxyde de fer et des oxydes alcalins au moyen de l'ammoniaque. De cette manière, le sesquioxyde de fer est précipité et, si on filtre, les oxydes alcalins se trouvent dans la liqueur filtrée ; on évapore cette liqueur à siccité, on calcine le résidu de la dessiccation et on obtient ainsi les oxydes alcalins.

Lorsque, dans une dissolution nitrique, on veut séparer le sesquioxyde de fer des oxydes alcalins en évaporant la dissolution, en calcinant le résidu

de la dessiccation après avoir ajouté de l'acide oxalique et en transformant ainsi les oxydes alcalins en carbonates, il peut, dans la séparation ultérieure du sesquioxyde de fer et des carbonates alcalins au moyen de l'eau, arriver que le sesquioxyde de fer retienne un peu d'oxyde alcalin qui ne puisse pas être séparé, même par un lavage prolongé avec de l'eau chaude.

Séparation du sesquioxyde de fer, du protoxyde de manganèse, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux et des oxydes alcalins.

Le meilleur mode d'opérer la séparation de ces substances est le suivant : On étend la liqueur d'une quantité d'eau suffisante, et, sans ajouter de l'acétate de soude, on transforme au moyen du gaz chlore le protoxyde de manganèse en sesquioxyde de manganèse; on sursature par l'ammoniaque, on fait bouillir et on précipite ainsi le sesquioxyde de fer, le sesquioxyde de manganèse et l'alumine (que l'on peut séparer des deux autres de la manière qui a été indiquée page 154). Dans cette précipitation, on doit avoir soin que la dissolution contienne une quantité suffisante de sel ammoniacal, afin que, lorsqu'on fait bouillir, les bases fortes restent dissoutes. Dans la dissolution filtrée, on précipite d'abord la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, on filtre et on sépare dans la liqueur ainsi obtenue la magnésie des oxydes alcalins, de préférence au moyen du carbonate neutre d'ammoniaque.

Dosage du sesquioxyde de fer et du protoxyde de fer lorsqu'ils se trouvent ensemble.

Le dosage du sesquioxyde de fer et du protoxyde de fer, lorsqu'ils se trouvent ensemble, présente quelques difficultés à cause de la grande tendance du protoxyde de fer à passer à un degré supérieur d'oxydation. Les difficultés sont encore plus grandes lorsque la substance à analyser contient un grand nombre d'autres substances.

Si l'on doit analyser des combinaisons qui, comme la pierre d'aimant naturelle ou les différentes espèces de battitures qui se produisent lorsqu'on chauffe le fer à l'air libre jusqu'au rouge, ne contiennent que du protoxyde et du sesquioxyde de fer et qui sont solubles dans les acides, on dissout un certain poids de la substance dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide nitrique ou du chlorate de potasse à la dissolution ainsi obtenue et on chauffe pour transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer. On étend d'eau la liqueur et on en précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque; on le lave, on le calcine, on le dessèche et on le pèse. Du poids du sesquioxyde de fer obtenu, on déduit la quantité d'oxygène que la substance a dû s'assimiler pour que le protoxyde de fer qu'elle contenait ait pu se transformer en sesquioxyde. De la quantité d'oxygène ainsi déterminée, on déduit la quantité de protoxyde de fer que la substance contenait, en se servant des tables annexées à cet ouvrage. Lorsqu'on a trouvé la quantité de protoxyde de fer, on obtient la quantité de

sesquioxyde de fer contenue dans la substance par la différence entre la quantité de la substance employée dans l'expérience et celle du protoxyde de fer trouvée par le calcul.

On comprendra facilement que, dans cette analyse, on doit opérer avec la plus grande exactitude. En effet, dans les combinaisons du sesquioxyde de fer avec le protoxyde de fer, la quantité du sesquioxyde de fer est très considérable en comparaison de celle du protoxyde; l'excès de poids que l'on obtient lorsqu'on transforme complètement la substance en sesquioxyde, est par suite seulement très faible, et, lorsque, dans la détermination de cet excès de poids, on a fait seulement une petite faute, l'erreur qui en résulte pour le dosage du protoxyde de fer est considérable.

Si la substance à analyser contient de petites quantités de substances étrangères qui soient insolubles dans l'acide chlorhydrique, de petites quantités d'acide silicique par exemple, comme cela a presque toujours lieu dans les pierres d'aimant aussi bien que dans les différentes espèces de battitures, on filtre pour séparer la dissolution du résidu insoluble; on détermine le poids de ce résidu et on le retranche de celui de la substance à analyser.

Dans une combinaison solide qui contient du sesquioxyde et du protoxyde de fer, comme la pierre d'aimant, les battitures de fer, etc., on peut déterminer les quantités relatives des deux degrés d'oxydation au moyen de l'analyse indirecte en plaçant dans une nacelle de porcelaine une certaine quantité de la combinaison préalablement pesée, en introduisant cette nacelle dans un tube de porcelaine chauffé au rouge intense, et en maintenant la substance exposée à cette température dans une atmosphère de gaz hydrogène bien sec pendant une heure ou jusqu'à ce qu'il ne se condense plus de vapeur d'eau dans le tube de verre qui est adapté à l'extrémité du tube de porcelaine par laquelle le gaz se dégage. Lorsqu'on s'est convaincu de cette manière que la réduction est complète, on laisse refroidir le tube en ayant soin de continuer à faire passer du gaz hydrogène jusqu'à ce que le refroidissement soit complet. On pèse la nacelle de porcelaine; de la perte de poids, on déduit la quantité d'oxygène contenue dans les deux degrés d'oxydation du fer, et, en même temps, on obtient directement la quantité totale de métal contenue dans la substance à analyser.

Dans cette réduction, il est nécessaire que le fer réduit soit exposé à une chaleur considérable, parce que, même après le refroidissement complet, il absorbe facilement de nouveau l'oxygène lorsqu'on le met en contact avec l'air. Si la chaleur à laquelle le fer a été exposé, pendant cette réduction, a été aussi faible que possible, le fer réduit peut être pyrophorique au contact de l'air.

On peut modifier cette expérience afin de pouvoir peser la quantité d'eau qui se produit, en la faisant absorber par un tube à chlorure de calcium pesé d'avance; ce qui donne le moyen de contrôler le poids de l'oxygène obtenu par différence. De nombreuses expériences ont cependant

démontré qu'il est excessivement difficile d'obtenir une grande concordance entre le poids de l'oxygène que l'on obtient par différence et celui que l'on déduit de la quantité d'eau recueillie.

On peut, dans la méthode précédente, au lieu de l'appareil indiqué, employer, pour réduire le fer par l'hydrogène, l'appareil décrit page 105.

Pour doser directement les deux oxydes contenus dans la combinaison, on effectue la séparation de ces deux oxydes au moyen du carbonate de baryte. On doit opérer comme cela a été indiqué page 142 pour la séparation du sesquioxyde de fer et du protoxyde de manganèse. Mais, pour effectuer par cette méthode la séparation des deux oxydes du fer, il faut opérer avec bien plus de précaution que pour les autres séparations au moyen du carbonate de baryte. Le protoxyde de fer, lorsqu'il est dans une dissolution aussi neutre que possible comme celle qui se produit par la saturation au moyen du carbonate de baryte, absorbe très rapidement l'oxygène de l'air, se sépare, par suite, de la dissolution sous forme de sesquioxyde de fer et augmente la quantité du sesquioxyde de fer précipité. On dissout la combinaison dans l'acide chlorhydrique et, afin que la liqueur soit préservée autant que possible du contact de l'air, on opère la dissolution dans un flacon qui peut être bien fermé et que l'on remplit d'acide carbonique en ajoutant, pendant que la dissolution s'opère, un peu de carbonate de baryte ou de carbonate de soude à l'acide chlorhydrique qui sert à opérer la dissolution. Lorsque la dissolution de la substance est complètement opérée, on met dans le flacon du carbonate de baryte en excès et on ferme le flacon de manière cependant à laisser encore dégager de l'acide carbonique, puis on le ferme hermétiquement. Après que le sesquioxyde de fer et l'excès de carbonate de baryte se sont déposés, on filtre la liqueur autant que possible à l'abri du contact de l'air et on lave rapidement la partie insoluble avec de l'eau froide préalablement bouillie. Dans la dissolution filtrée, on sépare d'abord au moyen de l'acide sulfurique la baryte dissoute, on transforme ensuite en sesquioxyde le protoxyde de fer en le chauffant avec de l'acide nitrique ou bien en le traitant par l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse et on précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque. — On dissout dans l'acide chlorhydrique le résidu préalablement lavé, et, après avoir séparé la baryte au moyen de l'acide sulfurique, on précipite également le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque.

La méthode la plus facile et en même temps la plus positive est la méthode volumétrique dont l'emploi a été proposé par *Marguerite*. On dissout dans l'acide chlorhydrique à l'abri du contact de l'air une quantité déterminée de la combinaison, et on détermine dans la dissolution, au moyen de l'hypermanganate de potasse, la quantité de protoxyde de fer qui s'y trouve. Après avoir fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique une autre portion de la combinaison, on y réduit au moyen du zinc métallique le sesquioxyde de fer et on détermine également au moyen de l'hypermanganate de potasse la totalité du protoxyde (par conséquent la totalité

du fer contenu dans la combinaison). Si l'on retranche la quantité de fer provenant du protoxyde de la totalité du fer, on obtient la quantité du fer qui était à l'état de sesquioxyde.

Une méthode que l'on employait autrefois plus qu'on ne l'emploie actuellement pour doser dans une combinaison la quantité des deux oxydes du fer qui s'y trouve, est celle qui se base sur ce que le protochlorure de fer ne peut pas céder de chlore au cuivre, tandis que le sesquichlorure de fer jouit de cette propriété. On dissout une portion déterminée de la substance à analyser dans l'acide chlorhydrique à l'abri du contact de l'air et on traite la dissolution par le cuivre métallique de la manière qui a été indiquée page 135. — On dissout dans l'acide chlorhydrique une autre quantité de la combinaison, on l'oxyde au moyen du chlore ou du chlorate de potasse, et, après avoir séparé avec beaucoup de soin l'excès de chlore par une ébullition prolongée, on traite cette dissolution par le cuivre métallique de la même manière. Dans le premier essai, on détermine la quantité de sesquioxyde de fer par la perte de poids du cuivre ; dans le second essai, on obtient la totalité du fer qui était contenu dans la substance et que l'on détermine à l'état de sesquioxyde. On retranche la quantité de sesquioxyde obtenu dans le premier essai de la quantité obtenue dans le second et on déduit de la différence la quantité de protoxyde de fer que contenait la substance à analyser.

On emploie cette méthode avec avantage lorsque la substance à analyser contient, outre les oxydes du fer, d'autres substances et notamment celles qui ont été indiquées page 136.

Outre les méthodes indiquées, il en existe encore plusieurs autres qui permettent de déterminer dans une substance, tant la quantité du sesquioxyde de fer que celle du protoxyde qui peuvent y être contenus, et que l'on emploie avec avantage dans certains cas.

Pour trouver la quantité de sesquioxyde de fer contenue dans une substance à analyser, on peut se servir de la méthode suivante : On introduit un certain poids de la substance dans un flacon spacieux qui peut être fermé hermétiquement avec un bouchon de verre. Lorsque la substance est soluble dans l'acide chlorhydrique, on peut l'employer en morceaux : si elle n'y est pas soluble, on la pulvérise avant de la peser. On remplit le flacon de gaz acide carbonique au moyen d'un tube de verre qui pénètre jusqu'au fond du flacon sans cependant arriver au contact de la substance à analyser. Lorsque l'acide carbonique a chassé l'air atmosphérique du flacon, on enlève du flacon le tube de verre, on verse rapidement dans le flacon la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour opérer la dissolution et on ferme hermétiquement.

Lorsque la dissolution de la substance est complètement opérée, on ouvre le flacon et on le remplit rapidement d'eau qui tiende en dissolution autant d'hydrogène sulfuré qu'il est possible. Cette dissolution d'hydrogène sulfuré doit avoir été préparée peu de temps avant d'être employée, doit être complètement claire et ne doit pas contenir de soufre en suspen-

sion. On referme immédiatement le flacon. La liqueur qu'il contient devient laiteuse ; mais, au bout de quelques jours, il s'en dépose du soufre et la liqueur s'éclaircit de nouveau. En même temps que le soufre s'est séparé, l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré a réduit à l'état de protoxyde le sesquioxyde de fer qui se trouvait dans la dissolution. Si, par l'addition de l'hydrogène sulfuré, la dissolution n'est pas devenue laiteuse et s'il ne s'est pas séparé de soufre, cela indique que la substance ne contenait pas de sesquioxyde de fer, mais contenait seulement du protoxyde de fer.

Lorsque le soufre s'est déposé, on décante la liqueur claire, de préférence au moyen d'un siphon et on filtre aussi rapidement que possible sur un petit filtre pesé d'avance sur lequel on recueille le soufre que l'on a soin de laver. Pendant la filtration, on doit se préserver autant que possible du contact de l'air, afin qu'il ne se sépare pas de soufre provenant d'une décomposition de l'hydrogène sulfuré qui était dissous. On dessèche le soufre sur le filtre même en le chauffant très légèrement au-dessous de 100° et on le pèse. Après l'avoir pesé, on en opère la combustion pour voir s'il est pur. Si la substance contient des substances étrangères qui ne se dissolvent pas dans l'acide chlorhydrique, de petites quantités d'acide silicique par exemple, ces substances restent comme résidu après la combustion du soufre : on en détermine le poids et on le retranche de celui du soufre. Si la substance à analyser contient de grandes quantités d'acide silicique, on détermine le poids du soufre en le transformant en acide sulfurique et en dosant l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, conformément à la méthode qui sera exposée plus loin à l'article SILICIUM. — Du poids du soufre on déduit, au moyen des tables qui sont jointes à cet ouvrage, la quantité de sesquioxyde de fer qui était contenue dans la substance à analyser.

Dans cette analyse, il est important d'employer la quantité convenable de dissolution d'hydrogène sulfuré. Il faut que, lorsqu'on ouvre le flacon, la liqueur sente encore nettement l'hydrogène sulfuré : s'il n'en est pas ainsi, cela indique que la quantité de sesquioxyde de fer contenue dans la substance à analyser était trop grande par rapport à celle de la dissolution d'hydrogène sulfuré.

Dans cet essai, on doit éviter toute élévation de température, parce que, à une température élevée, le sesquioxyde de fer pourrait oxyder en partie le soufre de l'hydrogène sulfuré et le transformer en acide sulfurique : il se produirait alors une perte de soufre et l'essai serait inexact.

Une autre méthode par laquelle on peut doser la quantité de sesquioxyde de fer, est la suivante : On introduit la substance dans un flacon qui peut être fermé hermétiquement, on chasse du flacon l'air atmosphérique au moyen du gaz acide carbonique et on introduit dans le flacon de l'acide chlorhydrique pour dissoudre la substance. On peut accélérer la dissolution en chauffant légèrement : lorsqu'il reste un léger résidu insoluble, on décante la liqueur claire et on lave rapidement le résidu insoluble avec de l'eau bouillante qui ne contienne pas d'air. On introduit

la totalité de la liqueur dans un flacon qui contienne un poids déterminé d'argent métallique en poudre et, en outre, de l'eau bouillie qui ne contiennent pas d'air et dont on remplit à peu près la partie du flacon qui est restée vide : on ferme ensuite immédiatement le flacon.

Le meilleur moyen d'obtenir l'argent en poudre tel qu'on doit l'employer dans cette expérience, est de verser sur du chlorure d'argent fondu de l'eau que l'on a rendue légèrement acide et d'y ajouter un morceau de zinc qui doit y séjourner jusqu'à ce que tout l'argent soit réduit. Après avoir enlevé le zinc, on lave avec de l'acide chlorhydrique l'agglomérat d'argent ainsi obtenu, on le réduit en poudre en l'écrasant entre les doigts, on fait bouillir la poudre avec de l'eau et on la dessèche sans la chauffer fortement. On fait digérer à une température de près de 100 degrés l'argent en poudre ainsi obtenu avec la liqueur qui contient la substance à analyser, en ayant soin d'agiter fréquemment. L'argent, comme le cuivre, réduit tout le sesquichlorure de fer à l'état de protochlorure de fer et forme du chlorure d'argent. Lorsque la liqueur est devenue incolore, ce qui n'arrive quelquefois qu'après une digestion de vingt-quatre heures, on décante la partie claire, on jette l'argent sur un filtre pesé d'avance, on le lave, on le dessèche et on en détermine le poids. L'augmentation de poids de l'argent provient d'une certaine quantité de chlore que ce métal a enlevé au sesquichlorure de fer. De cette quantité de chlore, on déduit la quantité de sesquioxyde de fer que contenait la substance. (Berzelius.)

On peut, dans une combinaison des deux oxydes du fer, déterminer la quantité de protoxyde de fer de la manière suivante : On introduit un poids déterminé de la combinaison, comme cela a été indiqué pour les méthodes précédentes, dans un flacon qui puisse être fermé hermétiquement avec un bouchon de verre, et, après avoir rempli le flacon d'acide carbonique, on y verse de l'acide chlorhydrique qui dissout la substance. Le flacon ne doit pas être aussi grand que dans le cas où l'on veut déterminer la quantité du sesquioxyde de fer au moyen d'une dissolution d'hydrogène sulfuré. Lorsque la dissolution est opérée et lorsque le tout est complètement refroidi, on verse rapidement dans le flacon une dissolution de chlorure d'or et de potassium ou de chlorure d'or et de sodium, on ferme le flacon et on laisse reposer pendant quelque temps à la température ordinaire. L'or est réduit par le protoxyde de fer qui se trouve dans la dissolution et en même temps ce protoxyde de fer est transformé en sesquioxyde de fer. S'il ne se réduit pas d'or, cela indique que la substance ne contenait pas de protoxyde de fer. (On peut s'en assurer encore plus facilement en ajoutant à la dissolution d'une autre portion de la substance une dissolution de ferricyanure de potassium au moyen de laquelle on peut reconnaître au précipité bleu qui se produit les plus petites traces de protoxyde de fer dans une liqueur qui contient une grande quantité de sesquioxyde de fer.)

Lorsque l'or métallique s'est déposé, on le filtre au bout de quelque temps; on le lave, on le calcine légèrement, on détermine son poids et

on en déduit la quantité de protoxyde de fer. Il est nécessaire ici, lorsqu'on dissout la substance dans l'acide chlorhydrique, d'éviter autant que possible le contact de l'air, parce que, sans cela, le protoxyde pourrait être transformé en sesquioxyde avant que l'on ait ajouté la dissolution d'or.

Au lieu d'une dissolution de chlorure double d'or et de potassium ou de chlorure double d'or et de sodium, il n'est pas bon d'employer une dissolution de sesquichlorure d'or; en effet, ce dernier contient souvent de petites quantités de protochlorure d'or, et, même lorsqu'il a été préparé avec soin, l'or du sesquichlorure d'or se réduit par des circonstances accidentelles plus facilement que celui du chlorure d'or et de potassium ou du chlorure d'or et de sodium; on obtient, par conséquent, au moyen d'une dissolution de sesquichlorure d'or, des résultats incertains.

Si la substance contient de petites quantités de substances étrangères qui soient insolubles dans les acides, on dissout dans l'eau régale l'or réduit; les substances étrangères restent comme résidu. On les filtre, on les lave, on les calcine et on en détermine le poids; en le retranchant du poids de l'or réduit, on obtient la quantité exacte d'or réduit.

On peut déterminer, par cette méthode, la quantité de protoxyde de fer dans un grand nombre de circonstances qui ne permettent pas d'employer les méthodes dans lesquelles on détermine la quantité de sesquioxyde de fer.

De nombreuses expériences ont démontré que cette méthode donne, dans beaucoup de cas, de bons résultats, mais qu'elle donne, dans d'autres, des résultats inexacts. Il n'a pas encore été possible de trouver le motif pour lequel cette méthode ne donne pas des résultats exacts, malgré les grandes précautions avec lesquelles on opère.

Les méthodes que nous avons décrites ne peuvent pas être employées lorsque la substance à analyser est insoluble dans l'acide chlorhydrique. Dans ce dernier cas, on doit, suivant les indications d'*Hermann*, réduire la substance en poudre fine et la mélanger intimement avec quatre fois autant de borax anhydre; on place le mélange dans un petit creuset de platine, on le recouvre d'une couche de borax anhydre et on le ferme avec un couvercle qui s'y adapte bien. On place le creuset dans un creuset plus grand, muni également d'un couvercle qui puisse le fermer hermétiquement. On remplit de carbonate de magnésie (on doit de préférence employer la magnésite en poudre) l'espace vide qui se trouve entre les deux creusets. Il est bon de placer encore le tout dans un troisième creuset de platine, en ayant soin de mettre de la poudre de charbon sur le couvercle du deuxième creuset. On chauffe les creusets au-dessus d'une lampe, d'abord lentement, puis fortement, et on élève peu à peu la température jusqu'au rouge intense au moyen d'un chalumeau à gaz; on maintient le tout à cette température pendant environ une demi-heure et on fait refroidir rapidement. Après le refroidissement, on pèse le creuset intérieur et on enlève une quantité du verre bien fondu, aussi grande qu'il

est possible, sans endommager le creuset. On pulvérise grossièrement le verre que l'on a ainsi enlevé et on en prend, pour l'analyser, un poids déterminé. On met dans un flacon rempli d'acide carbonique la portion de verre grossièrement pulvérisé que l'on a pesée, on y verse de l'eau bouillie et de l'acide chlorhydrique pour la dissoudre et on détermine dans la dissolution par la méthode volumétrique les quantités respectives de protoxyde et de sesquioxyde de fer, ou bien on sépare au moyen du carbonate de baryte les deux oxydes, ou bien on les détermine et on les sépare par un autre moyen quelconque.

Au lieu d'employer le borax, on peut, dans quelques cas, faire fondre la substance avec de l'acide borique anhydre ; on la décompose également ainsi dans la plupart des cas et même à une température moins élevée ; la masse entre alors plus facilement en fusion.

Fréquemment, surtout lorsqu'on opère sur des silicates ou sur d'autres combinaisons qui ne peuvent pas être décomposées par les acides, on peut déterminer, dans les oxydes du fer qui s'y trouvent, la quantité d'oxygène en réduisant un poids déterminé de la substance au moyen d'un courant de gaz hydrogène. La perte donne la quantité d'oxygène des oxydes de fer qui se trouvaient dans la combinaison, lorsque cette combinaison ne contenait aucun autre oxyde facilement réductible. On doit, du reste, observer ici que, dans quelques combinaisons de cette espèce, les oxydes du fer ne sont réduits par le gaz hydrogène qu'à une température incomparablement plus élevée que lorsqu'ils ne font pas partie d'une combinaison de ce genre.

On admet ordinairement que, lorsque, dans l'analyse d'une substance qui contient du fer et qui n'est pas décomposable ou qui n'est que difficilement décomposable par les acides, la somme des poids des parties constituantes trouvées par l'analyse ne dépasse pas le poids de la substance qui a servi à cette analyse, le fer y est contenu à l'état de sesquioxyde, et, lorsque la somme des poids trouvés dépasse le poids de la substance analysée, cela indique que la substance contient du protoxyde. Cela est exact lorsqu'on a opéré avec soin et lorsque le fer est la partie constituante principale de la substance à analyser ; mais s'il n'en est pas ainsi, on doit chercher à déterminer dans la substance, par la fusion avec le borax ou avec l'acide borique, le degré d'oxydation qui y est contenu.

La couleur que possède une combinaison qui contient du fer et qui n'est pas décomposable par les acides, peut souvent donner des indications tout à fait erronées, lorsqu'on veut en déduire le degré d'oxydation auquel le fer se trouve dans cette combinaison : cependant on admet ordinairement qu'une couleur verte ou noire est déterminée par le protoxyde de fer et qu'une couleur rouge, jaune ou blanche, est au contraire un indice de la présence du sesquioxyde de fer. Si la substance a une couleur noire et si surtout elle agit fortement sur l'aiguille aimantée, cela indique bien la présence du protoxyde de fer ; mais il y a ordinairement alors en même temps une grande quantité de sesquioxyde de fer. Du reste, il existe des

combinaisons salines du fer d'une couleur verte qui ne contiennent que du sesquioxyde et il en existe d'une couleur jaune dans lesquelles il ne se trouve que du protoxyde de fer.

XX. — ZINC.

DOSAGE DU ZINC ET DE L'OXYDE DE ZINC.

Le procédé que l'on emploie le plus ordinairement pour précipiter l'oxyde de zinc dans une dissolution, est de la traiter par une dissolution de carbonate de potasse ou mieux par une dissolution de carbonate de soude, parce qu'il est plus facile de se procurer ce dernier à l'état pur. Si la dissolution d'oxyde de zinc ne contient aucun sel ammoniacal, on y ajoute un excès de carbonate alcalin, en ayant soin cependant que l'excès ne soit pas considérable, et on porte le tout à l'ébullition : on jette sur un filtre le carbonate de zinc, qui se sépare ainsi, et on le lave. Lorsqu'on précipite l'oxyde de zinc par les carbonates alcalins, il est nécessaire de faire bouillir, parce que, à la température ordinaire, il reste en dissolution une petite quantité d'oxyde de zinc; mais on ne doit pas prolonger l'ébullition au delà d'une certaine limite, parce que, si l'on fait bouillir pendant longtemps le carbonate de zinc précipité avec les sels alcalins qui ont pris naissance, il se reproduit du carbonate alcalin et il se forme en même temps un sel de zinc basique insoluble qui n'est pas décomposé par l'excès de carbonate alcalin. Si, par conséquent, on précipite par le carbonate alcalin une dissolution de sulfate de zinc (et de chlorure de zinc) et si on soumet le tout à une ébullition prolongée, le précipité, même après avoir été lavé et calciné, contient de petites quantités d'acide sulfurique (et de chlore) lorsque la calcination n'a pas été suffisamment forte, et il en contient d'autant plus que l'ébullition a duré plus longtemps. Lorsque l'oxyde de zinc a été précipité d'une dissolution nitrique par cette méthode, le précipité contient de l'acide nitrique qu'il perd cependant par la calcination.

S'il existe des sels ammoniacaux dans la dissolution, on doit les décomposer en chauffant pendant quelque temps la liqueur avec le carbonate alcalin. On doit chauffer la dissolution jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer d'odeur ammoniacale; mais il n'est pas nécessaire d'évaporer le tout jusqu'à siccité à une température peu élevée. On ne doit pas se tromper ici sur la quantité de carbonate alcalin à ajouter, et il faut que, lorsqu'on ne sent plus d'odeur ammoniacale, la dissolution bleuisse encore fortement le papier de tournesol. Si le papier de tournesol reste sans modification, cela indique que l'on n'avait pas ajouté assez de carbonate alcalin.

Lorsqu'on a précipité l'oxyde de zinc par les carbonates alcalins, on ne doit pas négliger d'analyser la liqueur qui s'est séparée, par filtration, du carbonate de zinc précipité, pour voir si elle ne contient pas encore de l'oxyde de zinc. Le meilleur moyen de faire cet essai est d'ajouter à la liqueur quelques gouttes de sulfure d'ammonium. S'il se forme ainsi un précipité blanc, cela est une preuve que la liqueur filtrée contenait encore de l'oxyde de zinc qui n'avait pas été précipité et qui était resté dissous. On traite ensuite la petite quantité de sulfure de zinc ainsi formée, de la manière qui sera indiquée un peu plus loin. — Du reste, si l'on a traité l'oxyde de zinc avec les précautions qui ont été indiquées, on n'obtient pas du sulfure de zinc ou bien on n'en obtient que des quantités impondérables.

On dessèche le carbonate de zinc ainsi obtenu, on le calcine dans le creuset de platine au-dessus d'une lampe; il perd alors entièrement son acide carbonique et se transforme en oxyde de zinc que l'on pèse. On doit avoir soin que le carbonate de zinc ne soit pas mélangé avec des substances organiques, parce que ces substances pourraient, pendant la calcination, réduire un peu d'oxyde de zinc à l'état de zinc métallique qui se volatiliserait. Avant que l'on opère la calcination du filtre, on doit par conséquent le séparer du précipité avec beaucoup de soin.

On précipite souvent l'oxyde de zinc à l'état de sulfure de zinc au moyen du sulfure d'ammonium. Si la dissolution du sel de zinc est neutre, on ajoute immédiatement du sulfure d'ammonium: si elle est acide, on la sursature d'abord par l'ammoniaque qui, lorsqu'on en ajoute un excès, dissout l'oxyde de zinc: on opère seulement alors la précipitation de l'oxyde de zinc à l'état de sulfure de zinc qui est insoluble dans un excès d'oxyde alcalin. Le sulfure de zinc se précipite sous la forme d'un précipité blanc, volumineux, que l'on ne doit pas filtrer avant de l'avoir laissé se déposer complètement à l'abri du contact de l'air: on filtre d'abord la liqueur claire et on ne met qu'en dernier lieu sur le filtre le sulfure de zinc précipité. Si on néglige cette précaution, la liqueur filtrée peut contenir encore un peu de sulfure de zinc qui se dépose plus tard et le précipité obstrue, dès les premiers moments, les pores du papier, en sorte que la liqueur ne coule que très lentement au travers du filtre. On lave le sulfure de zinc avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfure d'ammonium; on l'enlève de l'entonnoir pendant qu'il est encore humide et on le fait digérer avec le filtre dans l'acide chlorhydrique concentré dans lequel il se dissout avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré. Lorsqu'on a laissé digérer le tout jusqu'à ce que l'odeur d'hydrogène sulfuré ait complètement disparu, on filtre la dissolution et on en précipite l'oxyde de zinc au moyen d'un carbonate alcalin.

On peut aussi dissoudre le sulfure de zinc dans l'acide nitrique, évaporer la dissolution jusqu'à siccité, et calciner le résidu de la dessiccation pour obtenir l'oxyde de zinc pur.

Lorsque le précipité de sulfure de zinc est peu considérable, on n'a

besoin que de le calciner fortement dans un petit creuset de platine, en ayant soin que l'air y ait entièrement accès pour le transformer complètement en oxyde de zinc. Même lorsqu'on doit opérer sur de grandes quantités de sulfure, on pourrait, en soumettant ce sulfure à une calcination prolongée au rouge intense, en opérer la transformation assez complètement pour que, en dissolvant le résidu dans l'acide chlorhydrique, on ne puisse plus y retrouver d'acide sulfurique. Lorsqu'on opère sur une quantité de sulfure s'élevant à plus d'un gramme, la transformation de ce sulfure en oxyde s'effectue plus facilement, bien qu'aussi complètement, pourvu que, après avoir fait dessécher le sulfure de zinc précipité et après l'avoir fait griller d'abord seul dans un petit creuset (on peut employer pour cela un creuset de platine), on l'humecte avec quelques gouttes d'acide nitrique, on dessèche le tout et on calcine de nouveau, en ayant soin de projeter dans le creuset, pendant la calcination, un petit morceau de carbonate d'ammoniaque. Si l'on recommence une deuxième fois cette opération et si on la répète jusqu'à ce que le poids de l'oxyde de zinc ne se modifie plus après le refroidissement, on est sûr que l'oxyde de zinc est complètement pur et ne contient pas d'acide sulfurique. De cette manière, on n'a pas besoin de dissoudre le sulfure de zinc dans l'acide chlorhydrique, de le précipiter de cette dissolution par le carbonate de soude et de laver le carbonate de zinc ainsi précipité (Haute-feuille).

Lorsque l'oxyde de zinc est combiné avec l'acide sulfurique ou avec des acides qui puissent être séparés par l'acide sulfurique et qui puissent ensuite se volatiliser, on ne peut pas le séparer et le déterminer à l'état de sulfate de zinc en opérant de la même manière que cela a été indiqué pour la détermination de la magnésie à l'état de sulfate (page 41). Même lorsqu'on le calcine très faiblement et à une température bien au-dessous de celle à laquelle les oxydes analogues commencent à perdre l'acide sulfurique avec lequel ils sont combinés, l'oxyde de zinc en perd une partie.

On peut, en mélangeant le sulfate de zinc et le carbonate de zinc avec du soufre en poudre et en calcinant le mélange dans un courant de gaz hydrogène, les transformer en sulfure de zinc ayant pour composition ZnS , si complètement que, du poids du sulfure de zinc, on peut déduire avec certitude la quantité de zinc ou d'oxyde de zinc qui était contenue dans le sel de zinc à analyser. On peut aussi employer cette méthode pour trouver rapidement la quantité de zinc contenue dans le sulfure de zinc précipité par l'action du sulfure d'ammonium sur une dissolution de zinc : après avoir desséché ce sulfure, on le mélange avec du soufre en poudre et on calcine le mélange au rouge intense dans un courant de gaz hydrogène, comme cela vient d'être indiqué. On évite ainsi la dissolution du sulfure de zinc qui exige beaucoup de temps et la précipitation ultérieure de l'oxyde de zinc. On emploie pour cela l'appareil indiqué page 105 et on chauffe au rouge intense.

Il est cependant une précaution que l'on ne doit pas négliger d'observer ici. On doit se garder de calciner fortement l'oxyde de zinc dans un courant d'hydrogène, sans l'avoir préalablement mélangé avec un excès convenable de soufre : en effet, le sulfure de zinc est fixe au rouge intense dans un courant de gaz hydrogène ; mais il n'en est pas de même de l'oxyde de zinc qui, à cette température, diminue de poids ; cette diminution de poids vient de ce qu'une très petite quantité d'oxyde de zinc est réduite à l'état de zinc métallique qui se volatilise. Si, par suite, on avait mélangé l'oxyde de zinc, le carbonate de zinc et même le sulfate de zinc avec une quantité trop petite de soufre, il pourrait se produire une légère perte. Si l'on veut transformer par ce procédé le sulfate de zinc en sulfure de zinc pour en déduire la quantité de zinc, il faut le calciner d'abord au contact de l'air, mélanger le résidu de la calcination avec du soufre en poudre et calciner le mélange dans un courant de gaz hydrogène. — On doit faire remarquer ici que l'oxyde de zinc se transforme ainsi très facilement en sulfure par la calcination avec du soufre dans un courant de gaz hydrogène, bien que la formation du sulfure de zinc au moyen du zinc métallique et du soufre ne s'opère que difficilement et seulement à une température très élevée.

Si l'oxyde de zinc existe dans une dissolution à l'état de combinaison avec l'acide nitrique, on peut très bien y déterminer la quantité d'oxyde de zinc en évaporant le tout jusqu'à siccité et en calcinant avec soin le résidu de la dessiccation à une température rouge à laquelle on doit le maintenir jusqu'à ce que, pour deux pesées consécutives, le poids reste le même.

Ce n'est cependant que pour le nitrate de zinc et pour le carbonate de zinc que l'on peut déterminer, par la calcination, la quantité d'oxyde de zinc qui y était contenue. Cependant, on peut encore y arriver, pour de petites quantités de sulfate de zinc, mais seulement avec l'aide du carbonate d'ammoniaque. Si l'oxyde de zinc est en présence d'acides organiques volatils ou d'autres substances organiques volatiles, on ne peut pas séparer l'oxyde de zinc par la calcination sans qu'il se produise une perte. Même à une température qui n'a pas besoin d'être élevée, le charbon de la substance organique réduit une petite quantité d'oxyde de zinc à l'état de zinc métallique qui se volatilise.

L'oxyde de zinc, lorsqu'il est combiné avec des acides très faibles comme l'acide acétique par exemple, peut être précipité complètement de ses dissolutions par le gaz hydrogène sulfuré, et on utilise fréquemment cette propriété pour séparer l'oxyde de zinc des autres oxydes. Il peut même y avoir de l'acide acétique libre dans la dissolution et cependant la précipitation s'opère encore complètement lorsque la dissolution n'est pas trop concentrée. Mais elle ne doit contenir aucun acide inorganique fort dont la présence empêche la précipitation de la totalité de l'oxyde de zinc à l'état de sulfure de zinc. S'il existe dans la dissolution un acide de ce genre et même de l'acide sulfurique et s'il se trouve en partie à l'état libre

dans la dissolution, on doit le saturer par le carbonate de potasse ou le carbonate de soude, ajouter de l'acétate de soude, étendre le tout d'une quantité convenable d'eau et faire passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution. On peut ainsi, même dans la dissolution de sulfate de zinc, après y avoir ajouté de l'acétate de soude, séparer la totalité du zinc à l'état de sulfure de zinc.

On peut aussi, pour doser le zinc, se servir des méthodes volumétriques; mais celles que l'on a proposées dans ce but ne donnent pas des résultats exacts et ne peuvent être employées qu'en industrie, parce que, dans ce cas, un grand degré d'exactitude n'est pas nécessaire. Ces méthodes seront indiquées dans l'APPENDICE.

SÉPARATION DE L'OXYDE DE ZINC.

Séparation de l'oxyde de zinc et du sesquioxyde de fer,

Lorsque la quantité d'oxyde de zinc est très faible par rapport à celle du sesquioxyde de fer, on sépare ordinairement ces deux oxydes au moyen de l'ammoniaque pure dont on ajoute un excès à la dissolution qui contient les deux oxydes. L'oxyde de zinc reste dissous, tandis que le sesquioxyde de fer est précipité; cette précipitation ne doit pas être opérée à une température élevée. Dans la liqueur séparée du sesquioxyde de fer par filtration, on précipite l'oxyde de zinc en employant de préférence dans ce but le sulfure d'ammonium, surtout lorsque l'oxyde de zinc n'est qu'en petite quantité.

Cette méthode ne peut cependant être employée que lorsque les quantités des deux oxydes que l'on doit séparer l'un de l'autre sont excessivement petites. Si les quantités des deux oxydes sont plus considérables, il est impossible d'obtenir ainsi le sesquioxyde de fer exempt d'oxyde de zinc. On doit alors séparer les deux oxydes au moyen du succinate d'ammoniaque ou du succinate de soude, après avoir préalablement neutralisé la dissolution par l'ammoniaque ou plutôt après l'avoir très légèrement sursaturée de manière qu'une très petite quantité de sesquioxyde de fer se soit précipitée. On doit opérer comme pour la séparation du sesquioxyde de fer et du protoxyde de manganèse (page 138).

Une autre méthode par laquelle on peut séparer le sesquioxyde de fer de l'oxyde de zinc, est la suivante: On ajoute un acétate alcalin, et spécialement de l'acétate de soude à la dissolution neutre (si elle est acide, on la sature par un carbonate alcalin), qui contient les deux oxydes, et on fait bouillir. On précipite ainsi le sesquioxyde de fer (page 135), qu'il est bon de redissoudre encore une fois dans l'acide chlorhydrique et de précipiter ensuite de cette dissolution par l'ammoniaque. Dans la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde de zinc par les carbonates alcalins ou par le sulfure d'ammonium.

Une autre méthode par laquelle on peut séparer l'oxyde de zinc du

sesquioxyde de fer, consiste à dissoudre les oxydes dans l'acide acétique et à faire passer dans la dissolution un courant de gaz hydrogène sulfuré. L'oxyde de zinc est complètement précipité de sa dissolution dans l'acide acétique par le gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de zinc, tandis que, en présence d'un excès d'acide acétique, le gaz hydrogène sulfuré, dans une dissolution d'acétate de sesquioxyde de fer, détermine seulement une séparation de soufre, mais ne précipite pas le fer.

La grande difficulté de cette méthode consiste à opérer la dissolution du sesquioxyde de fer dans l'acide acétique. Lorsque le sesquioxyde de fer a été calciné, il n'est presque pas soluble dans l'acide acétique ; lorsqu'il est à l'état humide, il se dissout dans l'acide acétique, pourvu que cet acide ne soit pas trop étendu ; mais il est rare qu'il s'y dissolve complètement et il se sépare souvent de cette dissolution à l'état gélatineux, même à la température ordinaire ; si l'on ajoute une nouvelle quantité d'acide acétique, elle ne peut pas opérer la dissolution du sesquioxyde de fer gélatineux. Si l'on chauffe la dissolution, la presque totalité du sesquioxyde de fer peut être précipitée.

Pour éviter cette difficulté, on dissout le sesquioxyde de fer et l'oxyde de zinc dans l'acide sulfurique. La dissolution s'opère même lorsque les oxydes ont été préalablement calcinés à une température élevée ; mais on doit, dans le dernier cas, employer de l'acide sulfurique concentré qui soit étendu d'une quantité à peu près égale d'eau. On le verse sur les oxydes calcinés, en opérant de préférence dans une capsule de platine, et on chauffe, en ayant soin d'éviter les soubresauts, jusqu'à ce que l'eau et une partie de l'excès d'acide sulfurique se soient volatilisées. Si l'on ajoute alors de l'eau et si l'on chauffe, la masse blanche qui s'est formée, et qui est composée des sulfates des deux oxydes, se dissout entièrement ; s'il reste une petite quantité de sesquioxyde de fer de couleur rouge qui ne se soit pas dissoute, on peut décanter la dissolution et traiter de nouveau par quelques gouttes d'acide sulfurique cette petite quantité d'oxyde afin d'en opérer la dissolution. — La dissolution sulfurique est ensuite additionnée d'un excès d'acétate de baryte avec lequel il ne faut pas la chauffer. On peut jeter sur un filtre le sulfate de baryte précipité, et, après avoir ajouté de l'acide acétique libre à la liqueur filtrée, on peut y séparer le sesquioxyde de fer de l'oxyde de zinc par le gaz hydrogène sulfuré ; mais comme la filtration du sulfate de baryte présente, dans ce cas, des difficultés spéciales qui viennent de ce que la liqueur ne doit pas être chauffée, il vaut mieux, immédiatement après la précipitation par l'acétate de baryte, ajouter de l'acide acétique libre à la liqueur laiteuse et faire passer dans la liqueur ainsi obtenue un courant de gaz hydrogène sulfuré. Dans les premiers moments, l'oxyde de zinc se précipite souvent avec une couleur un peu grise qui provient de ce qu'il s'est précipité, en même temps que l'oxyde de zinc, une trace de sulfure de fer qui s'y est mélangée ; le précipité se décolore cependant si l'on chauffe un peu la liqueur et si l'on fait passer de nouveau du gaz hydrogène sulfuré, ou si on laisse

reposer le tout pendant quelque temps à la température ordinaire dans un vase couvert.

On jette le précipité sur un filtre et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré. On le fait digérer à chaud avec le filtre dans l'acide chlorhydrique concentré et on opère, dans la liqueur acide filtrée, la précipitation de l'oxyde de zinc. — Dans la dissolution séparée du sulfure de zinc, on précipite par l'acide sulfurique la baryte dissoute, on transforme le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer en traitant la dissolution par l'acide nitrique avec l'aide de la chaleur et, après avoir séparé le sulfate de baryte, on sépare le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque.

C'est en opérant de cette manière que l'on obtient les meilleurs résultats. Mais fréquemment, lorsque le sesquioxyde de fer et l'oxyde de zinc contenus dans la dissolution s'y trouvent en présence de l'acide sulfurique ou des autres acides forts, on ajoute de l'acétate de soude, après avoir préalablement saturé par un carbonate alcalin la dissolution lorsqu'elle contenait de l'acide libre et on fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans la liqueur ainsi obtenue. Mais il se précipite alors avec le sulfure de zinc une quantité un peu plus grande de sulfure de fer, et, par suite, le sulfure de zinc précipité est d'une couleur plus grise que lorsqu'on emploie l'acétate de baryte. Cependant, par un contact prolongé, ce sulfure de zinc devient aussi presque entièrement blanc.

L'oxyde de zinc peut probablement aussi être séparé des oxydes du fer et des oxydes des autres métaux qui ne sont pas volatils, par la méthode qui a été proposée par *Berzelius* pour séparer l'oxyde de zinc de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de nickel et que nous décrirons plus loin (page 185).

La séparation de l'oxyde de zinc et du sesquioxyde de fer ne peut pas être effectuée avec une grande exactitude au moyen du carbonate de baryte. Par l'action du réactif, il se précipite avec le sesquioxyde de fer une petite quantité d'oxyde de zinc, même lorsqu'on ne laisse le tout en contact que pendant peu de temps (un quart d'heure environ) à la température ordinaire. Cependant la quantité d'oxyde de zinc précipitée, surtout lorsqu'on opère sur une dissolution chlorhydrique, est seulement très faible, mais elle est plus considérable lorsqu'on laisse le tout pendant très longtemps en contact.

Il est bien moins possible encore de séparer l'oxyde de zinc du sesquioxyde de fer en faisant bouillir la dissolution qui les contient, avec une dissolution de chlorure d'ammonium, quoique l'oxyde de zinc seul, même lorsqu'il a été fortement calciné, se dissolve facilement par l'action de la chaleur dans une dissolution de chlorure d'ammonium en donnant naissance à un dégagement d'ammoniaque. Mais lorsque l'oxyde de zinc se trouve en présence d'une quantité considérable de sesquioxyde de fer, non-seulement le sesquioxyde de fer se précipite par l'action de la dissolution de chlorure d'ammonium, mais il se précipite en même temps une quantité d'oxyde de zinc qui n'est pas peu considérable. Si, du reste, une

combinaison solide contient en même temps une grande quantité d'oxyde de zinc ou de carbonate de zinc et une très petite quantité de sesquioxyde de fer, on peut faire bouillir avec une dissolution de chlorure d'ammonium la combinaison préalablement réduite en poudre fine. Le sesquioxyde de fer se précipite mélangé avec une petite quantité d'oxyde de zinc ; mais la plus grande partie de l'oxyde de zinc peut être séparée ainsi. — On peut séparer de cette manière de l'oxyde de zinc, du moins approximativement, la petite quantité de sesquioxyde de fer qui se trouve dans la calamine que l'on rencontre dans la nature. Mais s'il existe dans la calamine du protoxyde de fer, il reste comme résidu insoluble de l'oxyde intermédiaire de couleur noire.

Le sesquioxyde de fer peut du reste très bien, lorsqu'il est en présence de l'oxyde de zinc, être dosé par l'analyse volumétrique ; pour y arriver, on dissout la combinaison dans un acide et on ajoute à la dissolution une certaine quantité de zinc métallique qui réduit le sesquioxyde de fer à l'état de protoxyde de fer dont on détermine la quantité au moyen de l'hypermanganate de potasse.

- Séparation de l'oxyde de zinc et du protoxyde de fer.

Si l'oxyde de zinc se trouve en présence du protoxyde de fer, on doit, pour les séparer, transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer en faisant chauffer la liqueur avec de l'acide nitrique ou en ajoutant à cette liqueur une petite quantité de chlorate de potasse et en additionnant le tout d'acide chlorhydrique, et déterminer dans la dissolution ainsi obtenue le sesquioxyde de fer au moyen d'un succinate alcalin ou bien ajouter de l'acétate de soude à la dissolution et faire bouillir.

Dans des dissolutions neutres ou neutralisées par un carbonate alcalin, on peut opérer la séparation du protoxyde de fer et de l'oxyde de zinc en ajoutant de l'acétate de soude et en faisant passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution. On doit remarquer que, dans ce cas, le sulfure de zinc se sépare ordinairement avec une couleur d'un blanc plus pur que lorsque la dissolution contient du sesquioxyde de fer et non du protoxyde de fer.

Séparation de l'oxyde de zinc et du protoxyde de manganèse.

On ne peut pas séparer l'oxyde de zinc du protoxyde de manganèse au moyen de l'hydrate de potasse ; en effet, même lorsqu'on ajoute un grand excès de dissolution de potasse à la dissolution des deux oxydes en ayant soin de ne pas faire bouillir, lorsqu'on filtre ensuite pour séparer le protoxyde de manganèse qui, par l'action de l'air, s'est transformé en partie en sesquioxyde et lorsqu'on lave très bien, l'oxyde de zinc qui reste en dissolution contient encore du manganèse que la potasse ne peut pas séparer.

Le meilleur moyen d'opérer la séparation de ces deux oxydes est de les transformer en acétates, d'additionner d'acide acétique libre la dissolution et de faire passer du gaz hydrogène sulfuré dans cette dissolution. L'oxyde de zinc est précipité seul ainsi à l'état de sulfure de zinc, tandis que, en présence de l'acide acétique libre, le protoxyde de manganèse reste dissous. — Pour pouvoir employer ce mode de séparation, il faut que la dissolution ne contienne que de l'acide acétique et ne contienne aucun acide inorganique. Si les deux oxydes sont dissous dans un acide qui puisse être chassé par l'action de l'acide sulfurique, on ajoute de l'acide sulfurique à la dissolution et on évapore jusqu'à siccité; on dissout les sulfates, on ajoute à la dissolution de l'acétate de baryte, puis de l'acide acétique libre, et on précipite enfin l'oxyde de zinc à l'état de sulfure de zinc au moyen du gaz hydrogène sulfuré. Dans la liqueur filtrée, on détermine le protoxyde de manganèse après avoir préalablement séparé la baryte au moyen de l'acide sulfurique.

La séparation du protoxyde de manganèse et de l'oxyde de zinc ne réussit pas ordinairement par cette méthode aussi complètement que celle des oxydes du fer et de l'oxyde de zinc. Si, après avoir ajouté de l'acétate de soude à une dissolution sulfurique neutre qui contient du protoxyde de manganèse et de l'oxyde de zinc, on y fait passer du gaz hydrogène sulfuré, il se précipite, en même temps que le sulfure de zinc, une quantité considérable de sulfure de manganèse. On doit ajouter, en outre, de l'acide acétique libre, pour que le protoxyde de manganèse reste dissous. Si la quantité de l'oxyde de zinc est très considérable par rapport à celle du protoxyde de manganèse, on peut, sans ajouter de l'acide acétique libre, précipiter le sulfure de zinc entièrement exempt de sulfure de manganèse; en effet, par suite de la séparation du zinc, une certaine quantité d'acide acétique devient libre et elle est suffisante pour empêcher toute précipitation du sulfure de manganèse.

Une méthode par laquelle on peut séparer plus facilement le protoxyde de manganèse de l'oxyde de zinc, surtout lorsque la quantité de protoxyde de manganèse n'est pas très considérable, est la méthode suivante : On dissout les deux oxydes dans l'acide chlorhydrique en évitant d'employer un excès d'acide. Après avoir étendu la liqueur d'une quantité suffisante d'eau, on y fait passer du gaz chlore et on précipite le sesquioxyde de manganèse au moyen du carbonate de baryte. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique avec l'aide de la chaleur et, après avoir séparé la baryte au moyen de l'acide sulfurique, on précipite le protoxyde de manganèse au moyen d'un carbonate alcalin. Après avoir séparé la baryte que pouvait contenir la dissolution filtrée, on y précipite également l'oxyde de zinc au moyen d'un carbonate alcalin. — Cette méthode ne donne pas des résultats très exacts : en effet, le carbonate de baryte peut précipiter une petite quantité d'oxyde de zinc.

On peut séparer l'oxyde de zinc du protoxyde de manganèse en combinant les oxydes avec l'acide nitrique et en calcinant très légèrement les

nitrates ou plutôt en les chauffant seulement jusqu'au rouge sombre. Si l'on traite le mélange des deux oxydes ainsi calcinés par l'acide acétique ou mieux par l'acide nitrique très étendu, l'oxyde de zinc se dissout seul, et il reste, comme résidu insoluble, du sesquioxyde de manganèse ou plutôt du peroxyde de manganèse. Ce mode d'opérer ne réussit presque que lorsqu'il n'y a qu'une petite quantité de protoxyde de manganèse et, même dans ce cas, une petite quantité de protoxyde de manganèse est souvent dissoute par les acides étendus (Richter).

La méthode de *Gibbs*, qui est cependant un peu compliquée, réussit mieux que celle que nous venons d'indiquer. A la dissolution neutre des oxydes, qui peuvent être à l'état de nitrates, à l'état de sulfates ou à l'état de chlorures, on ajoute de l'oxyde puce de plomb et on chauffe pendant quelque temps la dissolution que l'on peut même faire bouillir. Pour une partie de la substance à analyser, on doit employer environ 5 parties d'oxyde puce de plomb. On filtre et on lave le résidu avec de l'eau bouillante. Dans la liqueur filtrée, on sépare au moyen d'une dissolution d'hydrogène sulfuré l'oxyde de plomb qui est dissous, en faisant bien attention à ce que la liqueur soit suffisamment acide afin qu'il ne se précipite pas un peu de sulfure de zinc en même temps que le sulfure de plomb. On précipite ensuite l'oxyde de zinc au moyen du carbonate de soude. Le résidu insoluble est additionné d'une petite quantité d'alcool et traité par l'acide chlorhydrique qui le dissout : après que les peroxydes ont été réduits, on ajoute encore un peu d'acide sulfurique étendu pour séparer la plus grande partie du plomb à l'état de sulfate de plomb ou à l'état de chlorure de plomb : on sépare le reste du plomb au moyen d'une dissolution d'hydrogène sulfuré. Après avoir chassé l'excès d'hydrogène sulfuré, on précipite le protoxyde de manganèse par le carbonate de soude.

On ne réussit pas à opérer la séparation des oxydes du zinc et du manganèse en calcinant ces deux oxydes dans une atmosphère de gaz hydrogène sulfuré et en cherchant à séparer le sulfure de zinc du sulfure de manganèse au moyen de l'acide chlorhydrique très étendu, parce que le sulfure de zinc qui ne se dissout pas, retient avec force une certaine quantité de manganèse.

Séparation de l'oxyde de zinc et de la zircone.

On opère ordinairement la séparation de l'oxyde de zinc et de la zircone en ajoutant de l'acide tartrique à la dissolution, en sursaturant par l'ammoniaque et en précipitant l'oxyde de zinc par le sulfure d'ammonium à l'état de sulfure de zinc, ou bien en ajoutant de l'acétate de soude à la dissolution et en précipitant l'oxyde de zinc par le gaz hydrogène sulfuré.

Séparation de l'oxyde de zinc et des oxydes du cerium, du lanthane et du didyme.

On effectue la séparation de l'oxyde de zinc et des oxydes du cerium,

du lanthane et du didyme, au moyen du sulfate de potasse, ainsi que cela a été indiqué pour la séparation du protoxyde de manganèse et des mêmes oxydes. On peut également opérer cette séparation en ajoutant de l'acétate de soude à la dissolution lorsqu'elle est neutre (si la dissolution est acide, il faut la neutraliser par un carbonate alcalin) et en précipitant le zinc par le gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de zinc. — Comme l'oxalate de zinc est très peu soluble, il ne convient pas d'opérer la séparation au moyen de l'acide oxalique : en effet, il faudrait que la dissolution fût excessivement étendue pour qu'il ne se précipitât pas, en même temps que les oxalates des métaux indiqués, une quantité plus ou moins grande d'oxalate de zinc.

Séparation de l'oxyde de zinc et de la thorine.

La séparation de l'oxyde de zinc et de la thorine s'opère comme la séparation de l'oxyde de zinc et de la zircone.

Séparation de l'oxyde de zinc et de la glucine.

La séparation de l'oxyde de zinc et de la glucine s'opère également comme la séparation de l'oxyde de zinc et de la zircone.

Séparation de l'oxyde de zinc et de l'alumine.

On sépare l'oxyde de zinc et l'alumine l'un de l'autre, soit en les dissolvant dans un excès de potasse et en précipitant dans cette dissolution l'oxyde de zinc par le gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de zinc, soit en transformant les deux oxydes en acétates et en traitant la dissolution par le gaz hydrogène sulfuré qui y précipite le zinc à l'état de sulfure de zinc. Ce dernier mode de séparation doit être employé de préférence au premier. La transformation de l'oxyde de zinc et de l'alumine en acétates, surtout lorsqu'ils ont préalablement été calcinés, s'opère entièrement de la même manière que celle de l'oxyde de zinc et du sesquioxyde de fer, lorsque ces deux oxydes doivent être séparés au moyen du gaz hydrogène sulfuré (page 167).

On peut aussi opérer la séparation de l'oxyde de zinc et de l'alumine en ajoutant de l'acétate de soude à leur dissolution que l'on a préalablement neutralisée par le carbonate de soude et en y faisant passer du gaz hydrogène sulfuré.

La séparation de l'oxyde de zinc et de l'alumine peut être opérée comme celle de l'oxyde de zinc et de la zircone. On ajoute à la dissolution de l'acide tartrique, on sursature par l'ammoniaque et on précipite l'oxyde de zinc à l'état de sulfure de zinc au moyen du sulfure d'ammonium. Mais l'alumine est ensuite plus difficile à déterminer; on ne peut opérer cette détermination qu'en évaporant jusqu'à siccité la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de zinc, et en calcinant au contact de l'air le résidu de la

dessiccation, afin d'opérer la combustion complète du carbone de l'acide tartrique.

Une autre méthode par laquelle on peut opérer la séparation de l'oxyde de zinc et de l'alumine, est la suivante : On ajoute à la dissolution qui contient les deux oxydes, d'abord du carbonate de soude, puis du cyanure de potassium, et on laisse reposer le tout pendant quelque temps à la température ordinaire ; l'oxyde de zinc se dissout dans le cyanure de potassium. On jette sur un filtre l'alumine et on en opère le lavage. Comme elle contient une petite quantité d'oxyde alcalin, on doit la dissoudre dans l'acide chlorhydrique, et, après avoir saturé cette dissolution par l'ammoniaque, on en précipite de nouveau l'alumine par le sulfure d'ammonium (Fresenius et Haidlen). Dans la dissolution que l'on a séparée de l'alumine par filtration, on peut précipiter le zinc à l'état de sulfure en y ajoutant du sulfure d'ammonium. On doit laisser reposer le tout pendant plusieurs jours à l'abri du contact de l'air, parce que c'est seulement au bout de ce temps que le sulfure de zinc s'est complètement déposé (ANALYSE QUALITATIVE, page 102). On peut aussi chauffer la dissolution avec de l'acide chlorhydrique additionné d'une petite quantité d'acide nitrique, jusqu'à ce que tout l'acide cyanhydrique soit chassé, et précipiter l'oxyde de zinc par le carbonate de soude.

La séparation de l'oxyde de zinc et de l'alumine ne peut pas être opérée avec exactitude au moyen du carbonate de baryte, parce que, même à la température ordinaire, il se précipite au bout d'un temps très court, en même temps que l'alumine, une petite quantité d'oxyde de zinc.

On peut encore bien moins opérer la séparation de l'alumine et de l'oxyde de zinc en faisant bouillir avec une dissolution de chlorure d'ammonium et en ajoutant de l'ammoniaque. Si l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune odeur d'ammoniaque libre, l'alumine précipitée contient encore une quantité considérable d'oxyde de zinc.

Il existe une combinaison d'alumine et d'oxyde de zinc appelée gahnite, que l'on rencontre dans la nature et qui est insoluble dans les acides ; elle résiste même à l'action du carbonate de soude lorsqu'on les fait fondre ensemble ; mais, après avoir été réduite en poudre fine et fondue avec du bisulfate de potasse, la gahnite se dissout complètement dans l'eau. Dans l'analyse de cette substance comme dans celle du corindon et du spinelle, on opère ainsi que cela a été indiqué page 63.

Séparation de l'oxyde de zinc et de la magnésie.

On sépare l'oxyde de zinc de la magnésie presque de la même manière que l'on sépare le protoxyde de manganèse de la magnésie. On ajoute du chlorure d'ammonium à la dissolution, afin que, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque, la magnésie et l'oxyde de zinc restent dissous. Si la dissolution est acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium. On

précipite dans la dissolution ammoniacale, l'oxyde de zinc au moyen du sulfure d'ammonium à l'état de sulfure de zinc. La liqueur, filtrée et séparée ainsi du sulfure de zinc, peut être additionnée immédiatement de phosphate de soude afin de séparer la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

On peut aussi séparer la magnésie de l'oxyde de zinc au moyen du gaz hydrogène sulfuré, en transformant préalablement les deux bases en acétates. On opère, dans ce cas, de la même manière que dans la séparation de l'oxyde de zinc et du sesquioxyde de fer au moyen du gaz hydrogène sulfuré dans les dissolutions où ces deux bases sont à l'état d'acétates. On peut aussi ajouter de l'acétate de soude à la dissolution préalablement neutralisée par un carbonate alcalin et opérer comme pour la séparation de l'oxyde de zinc et du sesquioxyde de fer (page 167).

D'après *Haidlen* et *Fresenius*, on peut opérer la séparation de la magnésie et de l'oxyde de zinc en les précipitant au moyen d'un carbonate alcalin et en ajoutant une quantité de cyanure de potassium suffisante pour redissoudre le zinc ; on ajoute ensuite une nouvelle quantité de carbonate de potasse et on évapore le tout jusqu'à siccité. Si l'on traite le résidu par l'eau, la magnésie reste insoluble et le zinc se trouve dans la dissolution à l'état de cyanure double de zinc et de potassium ; on peut l'en précipiter par le sulfure d'ammonium en observant les précautions qui ont été indiquées pour la séparation de l'oxyde de zinc et de l'alumine (page 173).

Séparation de l'oxyde de zinc et de la chaux.

La séparation de l'oxyde de zinc et de la chaux peut être opérée de la même manière que la séparation de la chaux et de la magnésie (page 48). On ajoute de l'ammoniaque à la dissolution et on précipite la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de zinc n'est pas précipité ; mais, par suite de la présence de l'ammoniaque, il reste dissous.

La liqueur, filtrée et séparée ainsi de l'oxalate de chaux, est additionnée de carbonate de potasse et évaporée jusqu'à siccité à une température élevée pour transformer l'oxalate de zinc en carbonate de zinc. — Cette méthode ne mérite cependant pas d'être spécialement recommandée ; en effet, si la dissolution ne contient pas une grande quantité d'ammoniaque libre, il peut arriver qu'il se précipite, en même temps que l'oxalate de chaux, une petite quantité d'oxalate de zinc.

On peut également séparer la chaux de l'oxyde de zinc en ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution des deux oxydes et en précipitant, dans la dissolution ammoniacale, l'oxyde de zinc au moyen du sulfure d'ammonium à l'état de sulfure de zinc. Mais on doit filtrer rapidement ce sulfure de zinc et il faut, pendant la filtration, le préserver aussi bien que possible du contact de l'air afin qu'il ne se produise pas de carbonate de chaux qui le rendrait impur. Comme, en opérant ainsi, on ne peut pas laisser le sulfure

de zinc se déposer, il est bon d'opérer la précipitation dans un flacon qui puisse être bien fermé parce que le sulfure de zinc est préservé de cette manière du contact de l'air atmosphérique. On peut alors laisser le sulfure de zinc se déposer avant de filtrer. La liqueur, filtrée et séparée ainsi du sulfure de zinc, est acidulée légèrement, puis chauffée ; on la filtre et on y précipite la chaux. Il est cependant difficile d'obtenir le sulfure de zinc entièrement exempt de carbonate de chaux.

La meilleure méthode de séparation est, sans contredit, celle dans laquelle on transforme les deux bases en acétates et dans laquelle on précipite, dans la dissolution acétique, l'oxyde de zinc par le gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de zinc. La transformation des deux oxydes en acétates s'opère en précipitant les deux oxydes à l'état de carbonates au moyen du carbonate de potasse et en dissolvant dans l'acide acétique les carbonates ainsi obtenus. On peut également additionner d'acétate de soude la dissolution neutre qui contient les deux oxydes et opérer la séparation au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

D'après *Haidlen* et *Fresenius*, on peut opérer la séparation de l'oxyde de zinc et de la chaux en ajoutant d'abord à la dissolution des deux oxydes du carbonate alcalin jusqu'à ce que la liqueur présente une réaction alcaline, en additionnant d'un excès de cyanure de potassium la liqueur ainsi obtenue et en chauffant le tout ; le carbonate de chaux reste comme résidu insoluble, tandis que le carbonate de zinc se dissout avec facilité. Dans la dissolution, on sépare le zinc, comme cela a été indiqué page 173 lorsqu'il a été question de la séparation de l'oxyde de zinc et de l'alumine au moyen du cyanure de potassium.

Séparation de l'oxyde de zinc et de la strontiane.

La strontiane peut être séparée de l'oxyde de zinc de la même manière que l'on sépare la chaux de l'oxyde de zinc ; cependant on ne doit pas opérer cette séparation au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. La séparation de l'oxyde de zinc et de la strontiane peut être opérée aussi au moyen du cyanure de potassium comme la séparation de l'oxyde de zinc et de la chaux.

Séparation de l'oxyde de zinc et de la baryte.

On sépare l'oxyde de zinc de la baryte en traitant d'abord la dissolution par l'acide sulfurique, qui précipite la baryte, en filtrant pour séparer le sulfate de baryte, et en précipitant, dans la liqueur filtrée, l'oxyde de zinc.

Séparation de l'oxyde de zinc et des oxydes alcalins.

On sépare l'oxyde de zinc des oxydes alcalins fixes en ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution, en précipitant, dans la dissolution rendue

ammoniacale, l'oxyde de zinc au moyen du sulfure d'ammonium à l'état de sulfure de zinc. On rend acide la liqueur filtrée ; on l'évapore jusqu'à siccité et on calcine le résidu de la dessiccation ; la masse calcinée contient les oxydes alcalins combinés avec l'acide avec lequel ils étaient unis avant la séparation des deux bases, lorsque cet acide forme avec les oxydes alcalins des combinaisons qui ne sont pas décomposables par l'action de la chaleur.

Si les oxydes alcalins et l'oxyde de zinc peuvent être transformés en acétates, on peut, dans la dissolution des acétates, séparer l'oxyde de zinc au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de zinc.

XXI. — COBALT.

DOSAGE DU COBALT ET DU PROTOXYDE DE COBALT.

On précipite ordinairement l'oxyde de cobalt de ses dissolutions au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse. Le précipité volumineux qui se produit, est un sel basique qui possède une couleur bleue et qui devient vert au bout de quelque temps en absorbant de l'oxygène. Il est bon de précipiter l'oxyde à chaud ou de chauffer légèrement, après que la précipitation a été opérée ; par l'action prolongée de la chaleur, la couleur du précipité se modifie et devient rose-rouge sale ; le précipité est alors de l'hydrate d'oxyde de cobalt pur. Le lavage de ce précipité est difficile et doit être opéré de préférence avec de l'eau chaude. Après qu'il a été lavé, on le dessèche, on le calcine, ce qui le fait devenir noir, et on le pèse.

Il est très difficile, et même presque impossible, d'obtenir l'oxyde entièrement exempt de sel basique. Si, notamment, la dissolution dont on a précipité l'oxyde de cobalt, contenait de l'acide sulfurique, le précipité, après avoir été entièrement lavé, contient une très petite quantité d'acide sulfurique et il en contient d'autant plus que la dissolution a été soumise à une ébullition plus prolongée avec l'hydrate de potasse. Il se trouve aussi toujours dans le précipité une petite quantité de potasse.

On ne peut pas, du reste, après avoir desséché le précipité, déterminer par la calcination au contact de l'air la quantité de l'oxyde de cobalt. Plusieurs calcinations successives donnent des résidus de poids différents et on obtient toujours une quantité d'oxyde plus grande que celle que l'on devrait obtenir. Cela vient de ce que l'oxyde, pendant la calcination ou plutôt pendant le refroidissement, passe à un degré supérieur d'oxydation, ce que l'on ne peut pas éviter, même lorsqu'après la calcination de l'oxyde on le refroidit rapidement dans un creuset fermé. On a

souvent prétendu que, par la calcination, surtout lorsqu'elle a été continuée assez longtemps pour qu'il ne s'opère plus de changement de poids, on obtient la combinaison $4 \text{CoO} + \text{Co}^2\text{O}^3$ dont on peut déduire la quantité de cobalt métallique. Il est bien exact que, dans beaucoup de cas, on obtient la combinaison indiquée, mais on obtient souvent aussi la combinaison $2 \text{CoO} + \text{Co}^2\text{O}^3$ et la combinaison $\text{CoO} + \text{Co}^2\text{O}^3$. La production de l'une ou de l'autre des combinaisons dépend de la température et surtout de l'accès plus ou moins complet de l'air pendant le refroidissement. Si on expose l'oxyde de cobalt au rouge blanc dans un creuset de platine bien fermé et si on le fait refroidir tout à coup, on obtient dans un très grand nombre de cas, de l'oxyde de cobalt pur CoO . Mais, en raison des différences inévitables de composition que présente l'oxyde de cobalt calciné, il est plus convenable de transformer après la calcination l'oxyde de cobalt en cobalt métallique au moyen d'un courant de gaz hydrogène bien sec

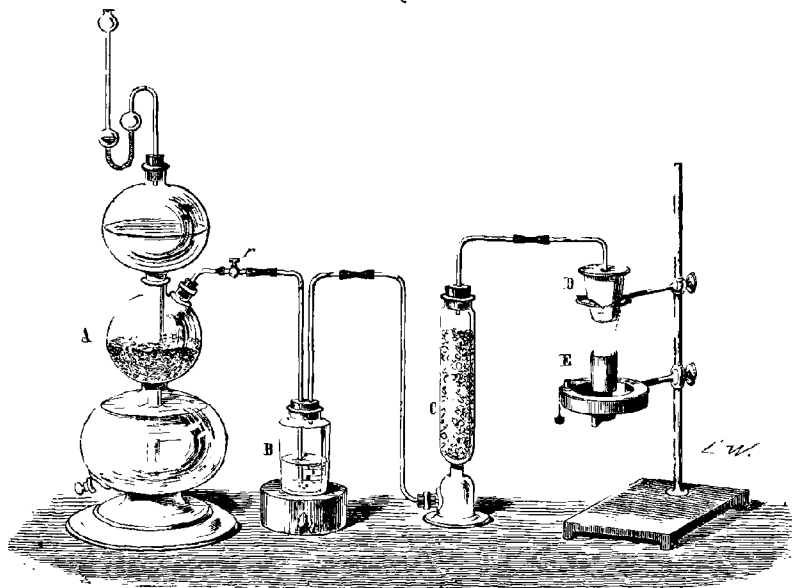


Fig. 5.

et de déduire du poids du cobalt métallique ainsi obtenu la quantité d'oxyde. La réduction s'opère très bien dans le creuset de porcelaine ou de platine dans lequel on a opéré la calcination, en y adaptant un couvercle de platine qui est percé dans le milieu d'un trou par lequel passe un petit tube de porcelaine ou un tube de platine (un tube de verre est moins convenable dans ce cas) qui pénètre dans le creuset; le tout est disposé comme dans la figure 5. On adapte au creuset le couvercle qui ne doit pas fermer le creuset hermétiquement de manière que le gaz puisse se dégager entre le couvercle et le creuset. Après la calcination, on doit continuer à faire

passer le gaz hydrogène dans le creuset jusqu'à ce que ce dernier soit complètement refroidi et peser ensuite le creuset avec son couvercle ordinaire.

Pour opérer la réduction, il ne faut pas employer une chaleur trop faible, parce que le cobalt réduit et refroidi pourrait devenir pyrophorique au contact de l'air.

Si l'oxyde de cobalt dont on veut opérer la réduction, n'a pas été complètement lavé et s'il contient des matières étrangères, surtout de l'alumine, le cobalt réduit est pyrophorique au contact de l'air atmosphérique, même lorsqu'il a été chauffé très fortement.

Après avoir pesé le métal réduit, on le lave avec de l'eau. L'eau lui enlève toujours un peu d'oxyde alcalin. On décante l'eau avec soin et on en ajoute une nouvelle quantité en continuant le lavage jusqu'à ce que l'eau ne bleuisse plus d'une manière nette le papier de tournesol ; on dessèche le métal et on le calcine de nouveau dans un courant de gaz hydrogène. Le poids du métal diminue ainsi légèrement, mais la perte de poids ne va jamais à plus de 0,2 pour 100. Le métal peut encore contenir une petite quantité de soufre lorsque l'oxyde contenait de petites quantités d'acide sulfurique. Mais la quantité de soufre est excessivement faible lorsqu'on n'a pas fait bouillir pendant trop longtemps le précipité avec la liqueur et lorsqu'on a bien lavé le précipité.

Comme l'oxyde de cobalt, dans plusieurs de ses combinaisons salines comme le chlorure de cobalt, le nitrate de cobalt et autres, peut être réduit à l'état de cobalt métallique par l'action directe du gaz hydrogène sur ces combinaisons à une température élevée, on se sert de cette propriété pour déterminer l'oxyde de cobalt et on préfère avec raison ce mode d'opérer à la précipitation de l'oxyde au moyen de l'hydrate de potasse. Si l'oxyde de cobalt se trouve dissous dans l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou l'eau régale, et si la dissolution ne contient aucun autre acide, ni aucune autre substance fixe, on concentre la dissolution dans une capsule de platine ou dans une capsule de porcelaine et on évapore le résultat de la concentration jusqu'à siccité dans un creuset de porcelaine dans lequel on opère la réduction de la combinaison au moyen du gaz hydrogène de la manière qui a été indiquée page 178.

Une dissolution de carbonate de potasse ou de carbonate de soude ne précipite pas l'oxyde de cobalt de ses dissolutions aussi complètement que l'hydrate de potasse, même lorsqu'on fait bouillir et lorsque les dissolutions ne contiennent pas de sels ammoniacaux ; mais si l'on prend les précautions convenables, l'oxyde de cobalt peut être précipité par les carbonates alcalins assez complètement pour qu'on ne puisse plus découvrir dans la liqueur filtrée aucune trace d'oxyde de cobalt au moyen du sulfure d'ammonium. Lorsqu'on veut précipiter l'oxyde de cobalt par les carbonates alcalins, on doit ajouter à la dissolution un excès de carbonate alcalin, évaporer le tout jusqu'à siccité et calciner légèrement le résidu de la dessiccation ; on traite ensuite le résidu de la calcination par l'eau qui lui enlève les sels alcalins.

Dans une dissolution d'oxyde de cobalt qui contient de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux, l'oxyde de cobalt ne peut être précipité, ni par l'hydrate de potasse, ni par le carbonate de potasse. On peut bien, en ajoutant un excès d'oxyde alcalin et en évaporant jusqu'à siccité, décomposer les sels ammoniacaux; mais, d'une part, cette méthode est compliquée et, d'autre part, il se forme des combinaisons qui ne peuvent pas être précipitées par l'hydrate de potasse. Le mieux est alors de précipiter le cobalt à l'état de sulfure de cobalt de la manière qui sera indiquée plus loin.

On précipite souvent l'oxyde de cobalt à l'état d'oxalate de cobalt pour le séparer ainsi des autres bases. Cette méthode n'est cependant pas bonne, et l'emploi de l'acide oxalique pour opérer la précipitation de l'oxyde de cobalt doit être limité seulement à quelques cas. L'acide oxalique ne précipite pas l'oxyde de cobalt aussi complètement qu'il précipite quelques autres bases (comme, par exemple, l'oxyde de nickel, l'oxyde de plomb, le bioxyde de cuivre, le protoxyde de mercure, etc.), même lorsque, après la précipitation, on laisse le tout pendant longtemps en contact. Si l'on est obligé de précipiter l'oxyde de cobalt à l'état d'oxalate, on ne peut le faire qu'en ajoutant une dissolution d'acide oxalique à la dissolution d'un sel neutre de cobalt et en laissant le tout en contact pendant quelque temps. La liqueur filtrée contient alors la plus petite quantité possible d'oxyde de cobalt. On lave l'oxalate de cobalt avec une dissolution très étendue d'acide oxalique et on le calcine à l'abri du contact de l'air; il se transforme ainsi en cobalt métallique; mais comme, pendant le refroidissement, le cobalt pourrait s'oxyder légèrement, on doit, pour pouvoir déterminer avec certitude le poids du cobalt, opérer la calcination de l'oxalate de cobalt dans une atmosphère de gaz hydrogène en se servant de l'appareil indiqué page 178.

Si, au lieu d'acide oxalique libre, on se sert de bioxalate de potasse, il reste dans la dissolution une quantité encore plus grande d'oxyde de cobalt, et il en reste encore bien plus lorsqu'on emploie de l'oxalate acide de soude ou de l'oxalate acide d'ammoniaque. Si la dissolution qui contient le sel de cobalt, contient aussi des sels ammoniacaux ou d'autres combinaisons salines comme le sulfate de potasse et le sulfate de soude, le chlorure de potassium et le chlorure de sodium, la quantité d'oxyde de cobalt qui n'est pas précipitée est encore plus grande, et, si la liqueur contient des quantités très considérables de ces combinaisons salines, il peut souvent arriver que l'acide oxalique ne produise pas de précipité d'oxalate de cobalt ou ne produise qu'un précipité très faible.

Par suite des difficultés que l'on éprouve à déterminer avec certitude l'oxyde de cobalt dans ses dissolutions, on a proposé de le séparer et de le déterminer à l'état de sulfate de cobalt d'une manière analogue à celle qui a été indiquée page 41 pour la détermination de la magnésie à l'état de sulfate de magnésie. Mais on rencontre dans ce mode de dosage les mêmes difficultés que l'on rencontre dans le dosage de zinc à l'état de sulfate de zinc (page 165). En le calcinant même faiblement, le sulfate de cobalt perd une portion de son acide, mais il ne le perd pas aussi facilement que

le sulfate de zinc. — On doit observer ici que l'on ne peut pas déterminer le cobalt dans le sulfate de cobalt, en le calcinant au contact de l'air dans un creuset de porcelaine, en mélangeant dans le creuset même le résidu de la calcination avec un peu de soufre en poudre, en exposant le creuset au rouge faible ou à une température un peu inférieure au rouge, après y avoir ajusté un couvercle qui ferme bien, en calcinant le résidu avec une nouvelle quantité de soufre et en pesant le sulfure de cobalt ainsi obtenu. On ne peut pas non plus déterminer le cobalt dans le sulfate de cobalt en calcinant le sulfate de cobalt d'abord à l'air libre, puis dans un courant d'hydrogène, en y ajoutant ensuite du soufre, en calcinant le mélange dans un courant d'hydrogène et en pesant le sulfure ainsi obtenu; nous verrons plus loin que le sulfure de cobalt qui se produit de cette manière, n'a pas une composition déterminée et que l'on ne peut pas déduire du poids du sulfure la quantité de cobalt qu'il contient. Il faut, après avoir transformé ce sulfate en sulfure, opérer comme il sera indiqué plus loin lorsqu'il sera question de la détermination du cobalt dans le sulfure de cobalt précipité par l'action du sulfure d'ammonium.

On peut précipiter l'oxyde de cobalt de ses dissolutions concentrées au moyen d'une dissolution de nitrite de potasse et on peut, d'après *Fischer*, employer avec avantage ce mode de précipitation pour séparer l'oxyde de cobalt des autres oxydes métalliques. Par l'action du nitrite de potasse sur les dissolutions de cobalt, il se précipite un sel jaune dans lequel le cobalt est à l'état de peroxyde Co^2O^3 , et qui est insoluble dans une dissolution concentrée de nitrite de potasse; si la dissolution est acide, on doit la neutraliser par l'hydrate ou par le carbonate de potasse avant d'opérer la précipitation. On ajoute ensuite la dissolution de nitrite de potasse dont on doit employer un grand excès. Mais comme cette dissolution contient presque toujours de la potasse libre, on doit, après l'addition du nitrite de potasse, ajouter de l'acide acétique jusqu'à ce que cet acide prédomine légèrement. On laisse reposer le tout pendant quelque temps; en effet, ce n'est qu'au bout d'un temps assez long que le sel double de couleur jaune s'est complètement déposé. — Pour opérer sa précipitation par le nitrite de potasse, on doit employer l'oxyde de cobalt en dissolutions aussi concentrées que possible; le précipité peut déjà commencer à se déposer au bout de douze heures; dans des dissolutions plus étendues, il faut attendre très longtemps pour que la précipitation soit complète. On doit ajouter une quantité suffisante d'acide acétique pour qu'il y ait de l'acide nitreux qui devienne libre et qui fasse passer l'oxyde de cobalt à un degré supérieur d'oxydation.

On a proposé de déduire le poids de l'oxyde de cobalt contenu dans le précipité du poids de ce précipité desséché à 100° ; mais des expériences ont démontré que les résultats obtenus ainsi ne présentaient aucune certitude, même lorsqu'on avait lavé d'abord ce précipité avec une dissolution d'acétate de potasse et ensuite avec de l'alcool. Il vaut donc mieux le laver avec une dissolution de chlorure de potassium ou de sulfate de po-

tasse et le dissoudre dans l'acide chlorhydrique. Comme il y a une certaine quantité d'acide nitreux qui devient libre, la dissolution a d'abord tout à fait la couleur des dissolutions des sels de nickel; mais si on chauffe, elle devient bleue et, en l'étendant d'eau, elle devient rouge. On précipite dans cette dissolution l'oxyde de cobalt par l'hydrate de potasse. On a prétendu que la présence des sels de soude pouvait empêcher la précipitation du sel double de couleur jaune; mais cela ne paraît pas exact.

Dans beaucoup de cas, surtout lorsque la dissolution contient une grande quantité d'un sel ammoniacal, on précipite l'oxyde de cobalt au moyen du sulfure d'ammonium à l'état de sulfure de cobalt. La dissolution peut être neutre ou même ammoniacale; en effet, le sulfure de cobalt est insoluble dans une dissolution alcaline. Le sulfure de cobalt précipité est de couleur noire; il est moins volumineux que le sulfure de fer précipité et ne s'oxyde pas aussi facilement au contact de l'air. Pour laver le sulfure de cobalt, on doit se servir d'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfure d'ammonium.

Lorsque l'oxyde de cobalt a été précipité de ses dissolutions par le sulfure d'ammonium, on ne peut pas déduire du poids du sulfure de cobalt obtenu celui du cobalt ou de l'oxyde de cobalt. De nombreuses expériences ont démontré que, en calcinant ce sulfure de cobalt dans une atmosphère de gaz hydrogène, soit que l'on y ajoute ou que l'on n'y ajoute pas une petite quantité de soufre, on ne peut pas obtenir un degré constant de sulfuration du cobalt dont on puisse déduire avec certitude la quantité du cobalt. Suivant la température à laquelle la calcination a été faite, on obtient les degrés de sulfuration du cobalt CoS^2 , Co^2S^3 , CoS et même au rouge-blanc Co^2S , ou des mélanges de ces degrés de sulfuration. Le résultat n'est pas plus exact, lorsque, au lieu de calciner le sulfure de cobalt dans une atmosphère d'hydrogène, on opère sa calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène sulfuré ou de gaz acide carbonique, et lorsqu'on le laisse ensuite refroidir complètement dans une atmosphère de l'un ou l'autre de ces deux gaz.

Comme, par suite, on ne peut pas obtenir pour le sulfure de cobalt aussi facilement que pour le sulfure de manganèse, le sulfure de fer, le sulfure de plomb et le sulfure de cuivre, un degré déterminé de sulfuration par la calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène, on est forcé de déterminer dans le sulfure de cobalt précipité par le sulfure d'ammonium la quantité de sulfure de cobalt par une méthode bien plus indirecte. On dessèche le précipité et on le met dans un verre après l'avoir séparé du filtre aussi bien que possible. On incinère le filtre sur le couvercle d'un creuset de platine ou sur le couvercle d'un petit creuset de porcelaine et on ajoute la cendre au sulfure de cobalt que l'on a mis dans le verre. On fait digérer le tout à chaud avec de l'acide nitrique ou mieux avec de l'eau régale jusqu'à ce que le cobalt soit entièrement dissous et jusqu'à ce qu'il ne reste plus comme résidu insoluble que du soufre d'une couleur tout à fait jaune. On étend alors la dissolution d'une cer-

faine quantité d'eau, on la filtre et on lave le résidu ; dans la dissolution, on précipite l'oxyde de cobalt au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, on calcine l'oxyde de cobalt précipité, on le réduit à l'état métallique au moyen du gaz hydrogène et on pèse le cobalt ainsi obtenu. — On ne doit pas faire digérer le filtre avec le sulfure de cobalt dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale ; en effet, par l'action prolongée de ces dissolvants sur le filtre, il se dissoudrait une quantité de matière organique assez forte pour que la précipitation ultérieure de l'oxyde de cobalt par la potasse ne puisse plus s'opérer complètement.

DOSAGE DU PEROXYDE DE COBALT.

Pour effectuer la détermination du peroxyde de cobalt, on le réduit à l'état de cobalt métallique par l'action du gaz hydrogène à une température élevée de la même manière que cela a été expliqué pour l'oxyde de cobalt. Si le peroxyde se trouve en présence d'autres oxydes dont il ne puisse être séparé qu'à l'état de dissolution, on doit dissoudre la substance dans l'acide chlorhydrique. Si on traite le peroxyde de cobalt par l'acide chlorhydrique avec l'aide de la chaleur, il se transforme en chlorure de cobalt en donnant naissance à un dégagement de chlore. On peut alors, dans la dissolution, précipiter l'oxyde de cobalt par l'une des méthodes indiquées précédemment. — Si, dans la dissolution, tout le peroxyde n'est pas transformé en oxyde, le précipité qui se produit à chaud par l'action de l'hydrate de potasse a une couleur brun sale ; mais néanmoins la précipitation est complète.

Si une dissolution contient du peroxyde de cobalt (ou si elle contient du protoxyde de cobalt et en même temps beaucoup de chlore libre), le cobalt peut être précipité complètement par le carbonate de baryte à la température ordinaire. La précipitation n'est cependant complète qu'au bout de près de dix-huit heures.

Dans les combinaisons solides, et notamment dans les combinaisons du peroxyde de cobalt avec l'oxyde de cobalt, le meilleur moyen de déterminer la quantité du peroxyde de cobalt est la méthode volumétrique, en opérant d'une manière tout à fait analogue à celle que l'on emploie pour doser les degrés supérieurs d'oxydation du manganèse (page 100).

SÉPARATION DE L'OXYDE DE COBALT.

Séparation de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de zinc.

On ne peut pas séparer l'oxyde de cobalt de l'oxyde de zinc au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse. La plus grande partie de l'oxyde de zinc est bien dissoute à la température ordinaire par l'hydrate de potasse ; mais l'oxyde de cobalt qui reste comme résidu insoluble, contient

toujours une quantité considérable d'oxyde de zinc qu'un excès de potasse ne peut pas séparer.

Pour opérer la séparation de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de zinc, on peut les transformer en acétates, additionner d'acide acétique libre la dissolution des acétates et précipiter l'oxyde de zinc au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de zinc. L'oxyde de cobalt reste dissous, mais seulement lorsqu'il y a dans la dissolution une quantité suffisante d'acide acétique libre; en effet, dans une dissolution acétique neutre, l'oxyde de cobalt est complètement précipité à l'état de sulfure de cobalt par le gaz hydrogène sulfuré. L'oxyde de zinc au contraire est complètement précipité à l'état de sulfure de zinc bien qu'il y ait de l'acide acétique libre dans la dissolution. Outre l'acide acétique, il ne doit cependant pas y avoir d'autre acide libre dans la liqueur parce que, en présence des acides inorganiques, l'oxyde de zinc n'est pas complètement précipité par le gaz hydrogène sulfuré.

Si, dans la dissolution qui contient les deux oxydes, il y a de l'acide sulfurique, on sursature cet acide par un carbonate alcalin dont on peut même ajouter un petit excès. On additionne la dissolution, d'abord d'acétate de soude, puis d'acide acétique dont on ne doit pas ajouter une quantité trop faible et on fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans la liqueur. L'oxyde de zinc est précipité à l'état de sulfure de zinc, tandis que l'oxyde de cobalt reste dissous. On ne doit pas attendre un temps trop long avant de filtrer le sulfure de zinc; en effet, par un contact prolongé, il pourrait se précipiter une petite quantité de sulfure de cobalt, et le sulfure de zinc, au lieu d'être blanc, pourrait prendre une couleur grise ou noirâtre.

D'après *Haidlen* et *Fresenius*, on peut opérer la séparation de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de zinc au moyen du cyanure de potassium. On ajoute à la dissolution des deux oxydes une quantité de cyanure de potassium suffisante pour que le précipité de cyanure de cobalt et de cyanure de zinc qui s'était formé d'abord se soit complètement redissous. On verse ensuite goutte à goutte un excès d'acide chlorhydrique dans la liqueur claire, de couleur jaunâtre, qui tient en dissolution le cyanure double qui s'est formé. On obtient ainsi un précipité blanc de cobaltcyanure de zinc, et lorsque le zinc est en excès, il reste du chlorure de zinc dans la dissolution, tandis que, lorsque c'est le cobalt qui est en excès, la dissolution contient du cobaltcyanure de potassium. On fait bouillir jusqu'à ce que le précipité se dissolve complètement et jusqu'à ce que tout l'acide cyanhydrique soit chassé et on ajoute de l'hydrate de potasse en dissolution jusqu'à ce que le précipité de cobaltcyanure de zinc qui s'était formé d'abord, se redissolve. On chauffe et on précipite par le gaz hydrogène sulfuré le zinc à l'état de sulfure de zinc. La dissolution filtrée contient du cobaltcyanure de potassium exempt de zinc, mais on ne peut y déterminer le cobalt qu'avec difficulté. On opère ici entièrement comme cela sera expliqué plus loin avec détail lorsqu'il sera question de la séparation du cobalt et du nickel au moyen du cyanure de potassium.

Un autre mode de séparation des deux oxydes est le suivant : On ajoute de l'acide chlorhydrique libre à la dissolution qui les contient, lorsqu'elle est neutre, et on étend le tout d'une grande quantité d'eau. On fait ensuite passer dans la dissolution un courant continu de gaz chlore de manière que l'espace vide du flacon qui se trouve au-dessus de la liqueur soit plein de gaz chlore lorsque le dégagement de gaz a cessé. On ajoute un excès de carbonate de baryte qui détermine la précipitation du peroxyde de cobalt. On laisse reposer le tout pendant quelque temps à la température ordinaire, en ayant soin d'agiter fréquemment. On jette le précipité sur un filtre et on le lave avec de l'eau à la température ordinaire. Dans la liqueur filtrée, on sépare au moyen de l'acide sulfurique la baryte qui y est dissoute et on précipite l'oxyde de zinc au moyen du carbonate de soude. On dissout dans l'acide chlorhydrique avec l'aide de la chaleur le peroxyde de cobalt et l'excès de carbonate de baryte, on sépare la baryte au moyen de l'acide sulfurique et on précipite l'oxyde de cobalt au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse. — Cette méthode ne donne cependant pas des résultats exacts : en effet, d'une part, l'oxyde de zinc est précipité partiellement par le carbonate de baryte et, d'autre part, on est obligé de laisser reposer le tout pendant un temps assez long pour que le peroxyde de cobalt soit complètement précipité.

On peut, dans un mélange d'oxyde de cobalt et d'oxyde de zinc, séparer le zinc en déterminant sa volatilisation à l'état de zinc métallique. Pour y arriver, on doit, suivant *Berzelius*, opérer de la manière suivante : On traite d'abord le mélange par une dissolution d'hydrate de potasse dans laquelle la plus grande partie de l'oxyde de zinc se dissout : on peut le séparer de cette dissolution au moyen du sulfure d'ammonium. On lave le résidu insoluble, d'abord avec de l'eau froide, puis avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'on lui ait enlevé toute la potasse qu'il peut contenir. On calcine l'oxyde ainsi obtenu, on le pèse, on le mélange dans un creuset de porcelaine avec du sucre pur réduit en poudre (que l'on a fait préalablement dissoudre dans l'alcool, puis cristalliser, afin que sa combustion ne donne pas de résidu), et on carbonise le sucre contenu dans le mélange en le chauffant avec précaution. On place le creuset, préalablement muni de son couvercle, dans un creuset de Hesse également fermé, en ayant soin d'interposer de la magnésie entre les deux creusets pour empêcher leur adhérence et on expose le tout pendant une heure dans un fourneau à vent à la température la plus intense que le fourneau puisse donner. Les oxydes sont ainsi réduits : le cobalt reste avec le charbon et le zinc se volatilise complètement. On dissout dans l'acide nitrique le cobalt qui reste comme résidu, on filtre la dissolution pour la séparer de la masse carbonisée ; on l'évapore à siccité et on la calcine dans un courant de gaz hydrogène. La perte de poids représente l'oxyde de zinc qui a été séparé par volatilisation.

Une condition essentielle de cette méthode est d'opérer préalablement le lavage complet de l'oxyde de cobalt impur, parce que, lorsqu'il contient

de la potasse, cette potasse réagit sur la couverte du creuset de porcelaine. En traitant par l'eau bouillante l'oxyde calciné, on peut souvent en séparer encore une trace de potasse. Après avoir lavé et calciné l'oxyde de cobalt, on fait par conséquent toujours bien d'essayer au moyen de l'eau bouillante s'il contient encore de la potasse que l'on puisse en séparer, avant d'essayer si, pour plusieurs calcinations successives, le poids reste le même.

Lorsque, dans une dissolution concentrée d'oxyde de cobalt et d'oxyde de zinc, on précipite le premier au moyen d'une dissolution de nitrite de potasse de la manière qui a été indiquée page 184, on peut séparer par filtration le sel double de couleur jaune et précipiter dans la liqueur filtrée l'oxyde de zinc par le carbonate de soude (Stromeyer).

D'après *Ullgren*, on peut séparer l'oxyde de zinc de l'oxyde de cobalt de la manière suivante : On traite la dissolution par le carbonate de soude qui précipite les oxydes, on évapore jusqu'à siccité et on chauffe légèrement le résidu de manière que l'eau n'enlève que les oxydes alcalins à la masse desséchée et n'enlève aucune trace des oxydes que l'on doit séparer. On lave les oxydes, on les pèse et on en place dans une boule de verre un poids déterminé que l'on soumet à l'action d'un courant d'hydrogène, en ayant soin de n'élever la température que jusqu'au rouge naissant. Lorsqu'il cesse de se produire de l'eau, on laisse refroidir le tout dans le courant de gaz hydrogène. L'oxyde de cobalt est réduit à l'état métallique, ce qui n'a pas lieu pour l'oxyde de zinc. On met le mélange dans un vase fermé, on y ajoute une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque et on laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures à une température d'environ 40 degrés. L'oxyde de zinc se dissout, tandis que le cobalt, exempt de zinc, reste comme résidu et doit être lavé avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque. On évapore avec précaution la dissolution, on calcine l'oxyde de zinc qui reste comme résidu, et on le pèse. On dissout le cobalt dans l'acide nitrique, et on en détermine la quantité. — Pour que l'oxyde de zinc puisse ensuite être dissous par le carbonate d'ammoniaque, il faut que les oxydes, soumis à l'action du gaz hydrogène, soient à un état de très grande division : s'il n'en est pas ainsi, il faut les réduire à l'état de poudre fine. Cette méthode ne donne cependant pas des résultats exacts, parce que, à la température à laquelle l'oxyde de cobalt est réduit par le gaz hydrogène, il peut se volatiliser une petite quantité d'oxyde de zinc à l'état de zinc métallique. En outre, par l'action de la chaleur, une petite quantité de cobalt métallique qui est à un état de très grande division, peut se dissoudre dans la dissolution de carbonate d'ammoniaque qui prend une teinte rose-rouge très légère.

La séparation de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de zinc peut être opérée avec une exactitude suffisante au moyen de l'oxyde puce de plomb, suivant le procédé qui a été indiqué par *Gibbs* pour séparer le protoxyde de manganèse de l'oxyde de zinc et des autres bases. On opère entièrement comme cela a été expliqué pages 125 et 172. Il se forme ici du peroxyde de cobalt

qui, après que l'on a fait bouillir la dissolution concentrée des deux oxydes avec l'oxyde puce de plomb, reste comme résidu avec l'excès d'oxyde puce de plomb. On ajoute au résidu une petite quantité d'alcool et on le traite par l'acide chlorhydrique qui le dissout : on étend d'eau la dissolution et on précipite d'abord la plus grande partie de l'oxyde de plomb au moyen de l'acide sulfurique étendu et on sépare le reste de l'oxyde de plomb au moyen du gaz hydrogène sulfuré : on précipite ensuite l'oxyde de cobalt au moyen du sulfure d'ammonium. — Dans la dissolution séparée du résidu insoluble, on sépare l'oxyde de plomb par le gaz hydrogène sulfuré et on précipite l'oxyde de zinc par le carbonate de soude. Après avoir été calciné, l'oxyde de zinc a une couleur légèrement verdâtre, ce qui est un signe certain qu'il contient de l'oxyde de cobalt; mais la quantité de cet oxyde qui est mélangée à l'oxyde de zinc est très peu considérable : on peut donc se contenter des résultats obtenus, qui approchent beaucoup de la vérité.

D'après *Ebelmen*, on peut opérer la séparation de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de cobalt comme celle de l'oxyde de cobalt et du protoxyde de manganèse, au moyen d'un courant de gaz hydrogène sulfuré, comme cela sera indiqué plus loin, page 190.

Séparation de l'oxyde de cobalt et du sesquioxyde de fer.

On sépare l'oxyde de cobalt du sesquioxyde de fer de la même manière que l'on sépare le protoxyde de manganèse du sesquioxyde de fer. On peut, surtout lorsqu'il n'y a qu'une petite quantité de sesquioxyde de fer, additionner la dissolution des deux substances de chlorure d'ammonium qui, lorsqu'on l'ajoute en quantité suffisante à une dissolution d'oxyde de cobalt, empêche la précipitation de cet oxyde par l'ammoniaque. Si la dissolution est très acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium. On sature la dissolution par l'ammoniaque en observant les précautions qui ont été indiquées page 138. On précipite le sesquioxyde de fer par un succinate neutre alcalin et on traite le succinate de sesquioxyde de fer de la manière indiquée précédemment. Dans la liqueur filtrée et séparée du succinate de sesquioxyde de fer, on détermine la quantité de l'oxyde de cobalt en le précipitant par le sulfure d'ammonium à l'état de sulfure de cobalt et on le traite comme cela a été indiqué page 182.

On opère quelquefois la séparation des deux oxydes simplement au moyen de l'ammoniaque; mais, lorsque, dans ce cas, la liqueur n'est pas déjà très acide, il faut ajouter une très grande quantité de chlorure d'ammonium. Cette méthode, dans laquelle on opère au moyen de l'ammoniaque, et non au moyen du succinate d'ammoniaque, la précipitation du sesquioxyde de fer que l'on sépare ainsi de l'oxyde de cobalt, ne doit être employée que lorsque la quantité du sesquioxyde de fer est excessivement faible par rapport à celle du cobalt; du reste, elle ne donne pas des résul-

tats exacts, même lorsqu'on chauffe le tout jusqu'à ce que l'ammoniaque libre se soit presque entièrement dégagée.

Dans ces deux méthodes, on n'obtient pas de l'oxyde de fer exempt d'oxyde de cobalt et on peut, dans le sesquioxyde de fer obtenu, reconnaître la présence de l'oxyde de cobalt au moyen du chalumeau. En le dissolvant dans le sel de phosphore et en soumettant la perle à l'action de la flamme intérieure du chalumeau, on obtient une perle colorée en bleu par l'oxyde de cobalt.

La méthode par laquelle on peut séparer le plus complètement le sesquioxyde de fer de l'oxyde de cobalt et qui donne des résultats véritablement satisfaisants, est celle dans laquelle on ajoute de l'acétate de soude à la dissolution neutre de ces oxydes (si la dissolution n'est pas neutre, il faut la neutraliser préalablement par le carbonate de soude) et dans laquelle on fait ensuite bouillir le tout. L'oxyde de fer qui se précipite ainsi est complètement exempt d'oxyde de cobalt et doit être lavé avec de l'eau chaude qui tienne en dissolution une très petite quantité d'acétate de soude. Comme il contient une petite quantité de soude, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et on le précipite de cette dissolution par l'ammoniaque; si on essaye au moyen du chalumeau le sesquioxyde de fer ainsi obtenu, il ne présente aucune trace d'oxyde de cobalt.—L'oxyde de cobalt peut ensuite être précipité par le sulfure d'ammonium.

Le carbonate de baryte est très peu convenable pour opérer la séparation de l'oxyde de cobalt et du sesquioxyde de fer. En effet, lorsqu'on traite à la température ordinaire la dissolution des deux oxydes par un excès de carbonate de baryte, il se précipite avec le sesquioxyde de fer un peu d'oxyde de cobalt et la quantité d'oxyde de cobalt précipitée est trop grande pour qu'on ne doive pas en tenir compte, même dans les analyses qui ne nécessitent pas un grand degré d'exactitude.

La séparation des deux oxydes au moyen de l'acide oxalique, surtout lorsqu'on précipite l'oxyde de cobalt avec les précautions qui ont été indiquées page 180, donne des résultats assez satisfaisants. Il est cependant nécessaire d'observer ici que l'oxalate de cobalt précipité ne doit être filtré que quelque temps après sa précipitation et doit être lavé avec de l'eau qui tienne en dissolution un peu d'acide oxalique. On ne doit pas exposer le tout à la lumière solaire qui transforme partiellement l'oxalate de sesquioxyde de fer qui est soluble en oxalate jaune de protoxyde de fer qui est peu soluble et qui pourrait se précipiter avec l'oxalate de cobalt.

La méthode la plus facile pour séparer l'oxyde de cobalt du sesquioxyde de fer est de les précipiter tous deux en même temps de leur dissolution au moyen de l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfures et de traiter ces sulfures par l'acide chlorhydrique étendu. Bien que, dans les dissolutions des combinaisons de l'oxyde de cobalt avec les acides forts, l'oxyde de cobalt ne soit pas précipité par le gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure, le sulfure de cobalt précipité par le sulfure d'ammonium n'est cepen-

dant pas dissous par l'acide chlorhydrique étendu. Lorsque, par suite, l'oxyde de cobalt et le sesquioxyde de fer (ou même le protoxyde de fer) se trouvent dans une dissolution acide qui ne doit cependant pas contenir d'acide nitrique, on les sursature par l'ammoniaque et on les précipite par le sulfure d'ammonium à l'état de sulfures. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique très étendu à la liqueur jusqu'à ce qu'elle devienne très légèrement acide. Le sulfure de cobalt qui ne s'est pas dissous, est lavé avec de l'eau à laquelle on a ajouté une trace de dissolution d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de fer au contraire se dissout avec facilité dans l'acide chlorhydrique étendu. On peut obtenir par cette méthode des résultats assez exacts, surtout lorsque, après avoir sursaturé la dissolution par l'ammoniaque, on précipite de nouveau le fer par le sulfure d'ammonium et lorsqu'on traite le tout par l'acide chlorhydrique très étendu; dans la dissolution du sulfure de fer, il reste ordinairement à l'état insoluble de très légères traces de sulfure de cobalt.

Ebelmen a apporté à cette méthode une modification qui consiste à transformer en sulfures le mélange de sesquioxyde de fer et d'oxyde de cobalt à l'état sec en le calcinant dans un courant de gaz hydrogène sulfuré; on en opère ensuite la séparation par l'acide chlorhydrique très étendu. Mais *Ebelmen* lui-même observe que cette méthode ne donne pas un résultat exact, parce que le sulfure de fer préparé par voie sèche est difficile à séparer du sulfure de cobalt au moyen de l'acide chlorhydrique étendu.

La détermination du sesquioxyde de fer, lorsqu'il se trouve en présence de l'oxyde de cobalt, peut aussi être opérée par les méthodes volumétriques. On dissout la combinaison dans l'acide chlorhydrique, on y fait passer le fer à l'état de protoxyde de fer au moyen du zinc métallique et on détermine le protoxyde de fer au moyen de l'hypermanganate de potasse.

Séparation de l'oxyde de cobalt et du protoxyde de fer.

Lorsqu'on doit séparer le protoxyde de fer de l'oxyde de cobalt, il faut transformer d'abord le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer, ou bien au moyen de l'acide nitrique, ou bien, lorsqu'on opère sur une dissolution acide étendue, au moyen d'un courant de gaz chlore ou au moyen de l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse, pour pouvoir opérer la séparation au moyen de l'acétate de soude ou au moyen de l'acide oxalique. Si l'on a opéré l'oxydation au moyen du chlore, on doit chauffer le tout jusqu'à ce que le chlore soit complètement volatilisé pour éviter la formation du peroxyde de cobalt. — Si l'on sépare les métaux sous forme de sulfures au moyen de l'acide chlorhydrique très étendu, il n'est naturellement pas nécessaire d'opérer l'oxydation du protoxyde de fer.

On peut, suivant *Stromeyer*, effectuer aussi la séparation de l'oxyde de cobalt et du protoxyde de fer au moyen du nitrite de potasse en opérant

comme il a été indiqué pour la séparation de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de cobalt (page 185).

Séparation de l'oxyde de cobalt et du protoxyde de manganèse.

La séparation de l'oxyde de cobalt et du protoxyde de manganèse présente quelques difficultés. On réussit, suivant *Stromeyer*, à opérer la séparation de ces deux oxydes en traitant leur dissolution par le nitrite de potasse qui précipite l'oxyde de cobalt et en séparant dans la liqueur filtrée le protoxyde de manganèse au moyen du carbonate de soude.

Si les deux oxydes sont en dissolution dans l'acide chlorhydrique, on évapore la dissolution jusqu'à siccité (pour terminer l'évaporation, on transvase le tout dans un petit creuset de porcelaine); les chlorures qui forment le résidu de la dessiccation, sont placés dans un appareil semblable à celui indiqué page 178 et exposés dans une atmosphère de gaz hydrogène à une température rouge qui ne doit pas être trop intense; on maintient le tout au rouge dans une atmosphère de gaz hydrogène jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide chlorhydrique. On laisse refroidir complètement le tout dans le courant de gaz hydrogène et on traite par l'eau chaude autant que possible à l'abri du contact de l'air. L'eau dissout le protochlorure de manganèse qui n'a pas été modifié par le gaz hydrogène et laisse comme résidu insoluble le cobalt qui a été réduit à l'état métallique. Si l'on s'est préservé autant que possible du contact de l'air, la dissolution, filtrée et séparée ainsi du cobalt, donne avec le sulfure d'ammonium un précipité d'une couleur rouge-chair parfaitement pure; si, au lieu d'opérer la séparation du protochlorure de manganèse et du cobalt métallique au moyen de l'eau chaude à l'abri du contact de l'air, on l'opère au contact de l'air, il se forme des flocons de sesquioxyde de manganèse de couleur brune, et, en traitant par le sulfure d'ammonium la dissolution filtrée, on obtient un précipité d'une couleur plus grise. Après le lavage, on fait digérer pendant peu de temps à l'abri du contact de l'air avec une petite quantité d'acide acétique très étendu le cobalt qui est resté insoluble, afin de dissoudre les traces de protochlorure de manganèse qui ne se sont pas dissoutes; on le calcine dans un courant de gaz hydrogène, et on le pèse. Dans la dissolution filtrée, on peut précipiter le protoxyde de manganèse par le carbonate de soude.—Si, pendant la calcination dans le courant de gaz hydrogène, on a élevé le mélange jusqu'à une température rouge trop intense, il peut se volatiliser une petite quantité de protochlorure de manganèse anhydre.

Un autre mode de séparation du manganèse et du cobalt a été indiqué par *J. v. Liebig*. On additionne la dissolution des deux substances d'une certaine quantité de cyanure de potassium qui précipite le manganèse et le cobalt à l'état de cyanure de manganèse et de cyanure de cobalt. On ajoute un excès de cyanure de potassium qui soit suffisant pour dissoudre le cyanure de cobalt et une partie du cyanure de manganèse; si

l'excès de cyanure de potassium n'est pas trop considérable, ce qui serait entièrement inutile, l'autre portion du cyanure de manganèse reste comme résidu insoluble. On le jette sur un filtre et on le lave. On chauffe jusqu'à l'ébullition la liqueur filtrée en y ajoutant de temps en temps une goutte d'acide chlorhydrique, sans cependant en ajouter assez pour que la liqueur devienne acide et on opère la séparation du manganèse et du cobalt qui y sont dissous, exactement comme on l'expliquera plus loin pour la séparation du nickel et du cobalt. On dissout dans l'acide chlorhydrique le cyanure de manganèse que l'on avait séparé d'abord par filtration ; on fait bouillir la dissolution jusqu'à ce que l'acide cyanhydrique se soit volatilisé, on précipite le protoxyde de manganèse par le carbonate de soude et on ajoute la quantité de protoxyde de manganèse ainsi obtenue à celle que l'on a déterminée d'autre part.

Le mode le moins compliqué de séparation du manganèse et du cobalt est celui dans lequel on les précipite tous deux à l'état de sulfures au moyen du sulfure d'ammonium et dans lequel on sépare ensuite les sulfures l'un de l'autre au moyen de l'acide chlorhydrique très étendu. On opère ici précisément comme il a été indiqué page 189 pour la séparation de l'oxyde de cobalt et du protoxyde de fer.— *Ebelmen* a apporté à cette méthode une modification qui consiste à calciner les oxydes et à les chauffer dans un courant de gaz hydrogène sulfuré à une température rouge-sombre ; on les transforme ainsi en sulfures et on traite ces sulfures à la température ordinaire par de l'eau qui a été acidulée avec de l'acide chlorhydrique ; le sulfure de manganèse se dissout ainsi, tandis que le sulfure de cobalt reste comme résidu insoluble. Cette méthode donne ici de meilleurs résultats que lorsqu'on l'applique à la séparation de l'oxyde de cobalt et du sesquioxyde de fer (page 138), et elle opère ici la séparation complète des deux oxydes, quel que soit l'oxyde qui est en excès ; on peut donc appliquer directement cette méthode à l'analyse des combinaisons oxydées naturelles du manganèse, lorsqu'on veut y rechercher le cobalt et en déterminer la quantité. — *Ebelmen* prescrit de mettre le mélange des deux oxydes dans une nacelle de porcelaine ou de platine placée dans un tube de verre ou de porcelaine, et d'adapter à ce tube de porcelaine ou de verre un appareil servant au dégagement de l'hydrogène sulfuré ; mais il est plus convenable d'employer l'appareil décrit page 105, et il n'est pas non plus nécessaire d'employer un courant de gaz hydrogène sulfuré ; on peut parfaitement se servir d'un courant d'hydrogène, en ayant soin de mélanger préalablement les oxydes avec du soufre en poudre.

D'après *Ullgren*, on peut séparer le protoxyde de manganèse de l'oxyde de cobalt de la manière suivante : On traite par de l'hypochlorite de potasse additionné d'hydrate de potasse la dissolution qui contient les deux oxydes et on les précipite ainsi tous deux à l'état de peroxydes. Il reste dans la dissolution à l'état d'acide hypermanganique une petite quantité de manganèse dont on peut facilement opérer la précipitation en ajoutant de l'alcool ou de l'ammoniaque à la liqueur filtrée et en faisant bouillir le tout. On lave

les peroxydes et on les traite dans un vase de platine par de l'acide fluorhydrique étendu, complètement exempt d'acide silicique et parfaitement pur ; cet acide dissout les peroxydes. On ajoute un excès d'ammoniaque à la dissolution et on chauffe le mélange presque jusqu'à l'ébullition. Par l'action de l'acide fluorhydrique sur le peroxyde de cobalt, il se dégage du gaz oxygène et une partie du fluorure de manganèse dissous est transformée en perfluorure de manganèse. Avec l'aide de la chaleur, l'ammoniaque réduit le perfluorure de manganèse ainsi qu'une portion du perfluorure de cobalt, en sorte que le sesquioxyde de manganèse se précipite tandis que le fluorure de cobalt reste dissous dans la liqueur ammoniacale. Cette méthode exige que l'on puisse se servir d'un entonnoir d'argent pur pour effectuer la filtration de la dissolution et pour laver le sesquioxyde de manganèse, et elle exige aussi que l'on recueille la liqueur filtrée dans un vase de platine, parce que le verre et la porcelaine seraient attaqués. On obtient de cette manière le sesquioxyde de manganèse exempt de tout mélange de cobalt. On évapore la dissolution ammoniacale, on en sépare le fluor au moyen de l'acide sulfurique et, dans la dissolution de sulfate de cobalt ainsi obtenue, on précipite l'oxyde de cobalt au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse.

Suivant *Döbereiner*, on peut séparer le cobalt du manganèse de la manière suivante : On les transforme tous deux en chlorures, on les dissout dans l'alcool anhydre et on ajoute à la dissolution saturée un volume 15 à 20 fois aussi grand d'éther pur. Le chlorure de manganèse se précipite ainsi sous forme pulvérulente, tandis que le chlorure de cobalt reste dissous. Si on décante la dissolution bleue pour la séparer du précipité pulvérulent, si on dissout ce dernier dans la quantité la plus petite possible d'alcool anhydre et si on mélange la dissolution avec une grande quantité d'éther, on dissout tout le chlorure de cobalt qui y est adhérent, en sorte que, en répétant deux fois l'opération indiquée, on obtient comme résidu du chlorure de manganèse pur. Il est nécessaire ici d'employer de l'éther exempt d'alcool pour opérer la précipitation du chlorure de manganèse et on doit toujours laisser le tout en contact pendant environ douze heures avant de séparer du précipité la liqueur dans laquelle le chlorure de cobalt se trouve en dissolution.

Séparation de l'oxyde de cobalt et de l'alumine.

On ne peut pas arriver à séparer l'oxyde de cobalt de l'alumine au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, même en faisant bouillir plusieurs fois la dissolution des deux substances avec la dissolution d'hydrate de potasse. L'oxyde de cobalt précipité retient toujours une quantité considérable d'alumine.

On opère plus sûrement la séparation de l'oxyde de cobalt et de l'alumine en faisant fondre avec de l'hydrate de potasse dans un creuset d'argent le mélange des deux bases et en traitant par l'eau la masse fondue.

L'oxyde de cobalt qui ne se dissout pas, contient bien un peu de potasse, mais il ne contient pas d'alumine.

Le carbonate de baryte n'est pas un réactif convenable pour effectuer la séparation des deux bases, mais on peut opérer cette séparation au moyen de l'acide tartrique et du sulfure d'ammonium, conformément à ce qui a été indiqué pour la séparation des oxydes du fer et de l'alumine (page 150), ainsi que pour la séparation du protoxyde de manganèse et de l'alumine (page 122).

On peut aussi, suivant *Fresenius et Haidlen*, opérer la séparation de l'oxyde de cobalt et de l'alumine au moyen du cyanure de potassium; pour y arriver, on ajoute à la dissolution des deux oxydes, du carbonate de potasse, puis du cyanure de potassium; l'oxyde de cobalt se dissout ainsi, tandis que l'alumine reste comme résidu insoluble; on doit la dissoudre de nouveau dans un acide et la précipiter par l'ammoniaque et par le sulfure d'ammonium.

D'après *Stromeyer*, on réussit très bien à effectuer au moyen du nitrite de potasse la séparation de l'oxyde de cobalt et de l'alumine. On opère de la même manière que pour la séparation de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de cobalt (page 185).

Le moyen que l'on doit préférer pour séparer l'oxyde de cobalt de l'alumine est, sans contredit, de précipiter l'alumine de la dissolution en faisant bouillir cette dernière après y avoir ajouté de l'acétate de soude. Si la dissolution est acide, on la sature approximativement par le carbonate de soude, on y ajoute de l'acétate de soude et on fait bouillir. Après une ébullition prolongée, l'alumine se précipite à un état sous lequel on peut facilement la filtrer et la laver. On doit se servir pour eau de lavage d'une dissolution très étendue d'acétate de soude que l'on doit employer chaude. Même, après une première opération, on obtient l'alumine complètement exempte d'oxyde de cobalt; mais comme elle pourrait contenir de la soude, on la redissout dans l'acide chlorhydrique et on la précipite de la dissolution chlorhydrique au moyen du sulfure d'ammonium, après avoir préalablement neutralisé cette dissolution par l'ammoniaque.

Séparation de l'oxyde de cobalt et de la magnésie.

On sépare ordinairement l'oxyde de cobalt de la magnésie de la manière suivante: On additionne la dissolution des deux bases d'une quantité de chlorure d'ammonium assez grande pour que, en ajoutant de l'ammoniaque, il ne se précipite pas de magnésie, ni d'oxyde de cobalt. Si la dissolution est acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium. On traite par le sulfure d'ammonium la dissolution ainsi préparée; on jette sur un filtre le sulfure de cobalt qui s'est précipité et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfure d'ammonium. Pour déterminer la quantité de cobalt que contient le sulfure de cobalt ainsi obtenu, on le traite de la manière indiquée précédemment. Dans la

liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de cobalt, on détermine la magnésie de préférence au moyen du phosphate de soude.

On doit cependant observer que, d'après *Berzelius*, la séparation de l'oxyde de cobalt et de la magnésie par ce procédé n'est pas aussi complète qu'on l'admet ordinairement. Il se précipite souvent avec le sulfure de cobalt une petite quantité de magnésie, surtout lorsque le sulfure d'ammonium ne contient pas un excès de soufre ou d'hydrogène sulfuré. Lorsque le sulfure de cobalt est ensuite transformé en oxyde de cobalt, on peut facilement ne pas s'apercevoir qu'il contient un peu de magnésie. *Berzelius* a proposé de dissoudre l'oxyde de cobalt dans l'acide nitrique, d'évaporer la dissolution jusqu'à siccité et de calciner la masse desséchée à une température qui ne s'élève pas jusqu'au rouge. On obtient ainsi du peroxyde de cobalt ou plutôt un mélange de peroxyde de cobalt et d'oxyde de cobalt que l'on traite par l'acide sulfurique ou par l'acide nitrique étendus; l'acide dissout la petite quantité de magnésie et la sépare ainsi de l'oxyde de cobalt. On doit employer de préférence l'acide nitrique parce que l'on a seulement besoin alors d'évaporer la dissolution jusqu'à siccité et de calciner la dissolution pour obtenir la magnésie à l'état pur. On ne peut cependant pas opérer par cette méthode la séparation complète des deux oxydes; en effet, il est difficile de séparer complètement la magnésie d'un oxyde de cobalt qui en contient, sans dissoudre en même temps une petite quantité d'oxyde de cobalt.

On peut cependant opérer d'une manière tout à fait simple la séparation complète de la magnésie et de l'oxyde de cobalt si, après la précipitation de la dissolution ammoniacale au moyen du sulfure d'ammonium, on fait bouillir le tout jusqu'à la volatilisation de l'ammoniaque libre; la magnésie précipitée est alors dissoute par le chlorure d'ammonium. A la dissolution que l'on a ainsi fait bouillir, on ajoute quelques gouttes de sulfure d'ammonium et d'ammoniaque libre et on filtre.

Lorsque l'oxyde de cobalt et la magnésie que l'on veut séparer, peuvent être transformés en acétates neutres, on peut en opérer la séparation en traitant par le gaz hydrogène sulfuré la dissolution des deux acétates. Si la dissolution ne contient pas d'acide acétique libre, l'oxyde de cobalt peut être précipité presque complètement à l'état de sulfure de cobalt, tandis que la magnésie reste dissoute.

D'après *Ullgren*, on peut séparer l'oxyde de cobalt de la magnésie de la manière suivante : On traite la dissolution qui contient les deux bases par un mélange d'hypochlorite de potasse et d'hydrate de potasse. Il se précipite du peroxyde de cobalt mélangé ou combiné avec de l'hydrate de magnésie. On lave bien le précipité et, pendant qu'il est encore humide, on le fait digérer à une température de 30 à 40 degrés avec un excès de dissolution de bichlorure de mercure. Il se forme ainsi une combinaison double de chlorure de magnésium et de bichlorure de mercure et la magnésie reste dissoute : en même temps, une quantité correspondante de chlorure basique de mercure est précipitée. On évapore à siccité la dissolution et

l'eau de lavage dans un creuset de porcelaine taré, on calcine pour chasser le bichlorure de mercure et on traite le résidu par l'acide nitrique pur ; on évapore ensuite le tout au bain-marie, ce qui détermine un dégagement de chlore et de bioxyde de nitrogène. On calcine le nitrate de magnésie qui reste comme résidu et on le pèse. On calcine le peroxyde de cobalt d'abord au contact de l'air pour en séparer le mercure, et ensuite dans une atmosphère de gaz hydrogène pour le réduire.

On peut aussi, d'après *Fresenius* et *Haidlen*, effectuer la séparation de l'oxyde de cobalt et de la magnésie au moyen du cyanure de potassium, en opérant comme cela a été indiqué pour la séparation de l'oxyde de zinc et de la magnésie.

D'après *Stromeyer*, on peut aussi séparer la magnésie de l'oxyde de cobalt au moyen du nitrite de potasse.

Lorsqu'on essaye de séparer la magnésie de l'oxyde de cobalt en ajoutant du phosphate de soude à une dissolution ammoniacale des deux bases qui contient des sels ammoniacaux, le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien que l'on obtient, contient de l'oxyde de cobalt.

Séparation de l'oxyde de cobalt et de la chaux.

On sépare fréquemment l'oxyde de cobalt de la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. On additionne la dissolution des deux bases d'une quantité de chlorure d'ammonium assez grande pour que, si on ajoute un excès d'ammoniaque, il ne se précipite pas d'oxyde de cobalt. Si la dissolution est acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium. Dans la liqueur ainsi préparée, on précipite la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque à l'état d'oxalate de chaux, on filtre pour séparer l'oxalate de chaux et, dans la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde de cobalt au moyen du sulfure d'ammonium. Il est nécessaire de filtrer rapidement l'oxalate de chaux et de tenir le tout aussi bien que possible à l'abri du contact de l'air pendant la filtration, afin que l'oxyde de cobalt qui se trouve dans la liqueur ammoniacale ne passe pas à un degré supérieur d'oxydation.

Comme l'oxalate de cobalt ne peut être dissous que par une grande quantité d'ammoniaque, cette méthode de séparation de la chaux et de l'oxyde de cobalt, bien que généralement employée, n'est pas convenable. On obtient un meilleur résultat de la manière suivante : On ajoute à la dissolution ammoniacale des deux bases du sulfure d'ammonium qui précipite l'oxyde de cobalt à l'état de sulfure de cobalt. On n'a pas besoin de se presser autant de séparer par filtration le sulfure de cobalt de la liqueur, ni de se préserver aussi strictement du contact de l'air atmosphérique, lorsque, peu de temps avant de filtrer, on fait bouillir le tout jusqu'à volatilisation de l'ammoniaque libre ; toute la chaux qui pourrait s'être séparée à l'état de carbonate de chaux, se redissout ainsi de nouveau. Avant de filtrer, on doit ajouter à la dissolution, pendant qu'elle est

chaude, quelques gouttes de sulfure d'ammonium et d'ammoniaque qui soit exempte de toute trace d'acide carbonique.

D'après *Fresenius et Haidlen*, on peut séparer la chaux de l'oxyde de cobalt en ajoutant à la dissolution des deux bases un excès de carbonate de potasse, puis du cyanure de potassium. On chauffe très légèrement jusqu'à ce que le carbonate de cobalt précipité se soit redissous et on filtre pour séparer le carbonate de chaux. La dissolution contient du cobaltocyanure de potassium dans lequel il est un peu difficile de déterminer la quantité d'oxyde de cobalt. On opère cette détermination de la manière qui sera indiquée plus loin lorsqu'il sera question de la séparation de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de nickel.

On peut séparer la chaux de l'oxyde de cobalt par la méthode qui a été indiquée pour séparer le protoxyde de manganèse de l'oxyde de cobalt, en les transformant tous deux en chlorures et en traitant ces chlorures par le gaz hydrogène (page 189).

Séparation de l'oxyde de cobalt et de la strontiane.

On sépare l'oxyde de cobalt de la strontiane par les mêmes méthodes qui permettent de séparer l'oxyde de cobalt de la chaux.

Séparation de l'oxyde de cobalt et de la baryte.

On sépare l'oxyde de cobalt de la baryte au moyen de l'acide sulfurique sans que cela présente aucune difficulté. On filtre pour séparer le sulfate de baryte de la liqueur, on évapore la liqueur filtrée et on obtient, comme résidu de l'évaporation, du sulfate de cobalt dans lequel on détermine l'oxyde de cobalt de la manière indiquée précédemment page 180.

Séparation de l'oxyde de cobalt et des oxydes alcalins.

On sépare, dans une dissolution neutre ou ammoniacale, l'oxyde de cobalt des oxydes alcalins fixes, en ajoutant du sulfure d'ammonium à la dissolution et en précipitant ainsi le sulfure de cobalt. Dans la liqueur filtrée, on décompose d'abord l'excès de sulfure d'ammonium par un acide et on détermine la quantité des oxydes alcalins par les méthodes connues.

On peut aussi séparer l'oxyde de cobalt des oxydes alcalins de la même manière que l'on sépare le protoxyde de manganèse de l'oxyde de cobalt en les transformant en chlorures et en traitant ces chlorures par le gaz hydrogène (page 189). Mais il faut que la température rouge à laquelle on soumet les chlorures soit assez peu intense pour qu'il ne puisse pas se volatiliser de chlorure alcalin.

XXII. — NICKEL.

DOSAGE DU NICKEL ET DE L'OXYDE DE NICKEL.

L'oxyde de nickel est complètement précipité de ses dissolutions par une dissolution d'hydrate de potasse, sous forme d'un précipité volumineux, de couleur vert-pomme, et sa précipitation est même si complète, que l'on ne peut plus retrouver aucune trace d'oxyde de nickel dans la liqueur filtrée lorsque, dans sa précipitation, on observe les précautions convenables et surtout lorsqu'on chauffe le tout. Le précipité est difficile à laver; aussi doit-on employer de l'eau chaude; cependant on peut, par le lavage, l'obtenir plus complètement exempt de potasse que l'oxyde de cobalt précipité par l'hydrate de potasse et lavé de la même manière. Après le lavage, on dessèche le précipité, on le calcine et on le pèse. Par la calcination, le précipité devient vert foncé; il est alors formé d'oxyde pur que l'on peut calciner et laisser refroidir à plusieurs reprises sans qu'il change de poids. On n'a pas besoin, par suite, de réduire par le gaz hydrogène l'oxyde de nickel, après sa calcination, ainsi que cela est nécessaire pour l'oxyde de cobalt.

Pour précipiter l'oxyde de nickel, le mieux est de ne se servir que d'hydrate de potasse, parce que l'oxyde de nickel n'est pas aussi complètement précipité par le carbonate de potasse ou par le carbonate de soude. Dans la précipitation de l'oxyde de nickel par un carbonate alcalin, on doit opérer comme dans la précipitation de l'oxyde de cobalt par un carbonate alcalin (page 179).

L'hydrate de potasse précipite complètement, même à la température ordinaire, l'oxyde de nickel, non-seulement dans les dissolutions qui contiennent du chlorure d'ammonium ou d'autres sels ammoniacaux, mais aussi dans les dissolutions qui contiennent de l'ammoniaque libre. Ce mode de se comporter à l'égard de la potasse établit une grande différence entre l'oxyde de nickel et l'oxyde de cobalt.

L'oxyde de nickel peut être précipité des dissolutions de ses combinaisons salines neutres par une dissolution d'acide oxalique plus complètement que l'oxyde de cobalt. Après la précipitation, on doit laisser le tout en contact pendant quelque temps, au moins vingt-quatre heures, et filtrer seulement ensuite. On doit, pour laver l'oxalate de nickel précipité, se servir d'une dissolution très étendue d'acide oxalique. Après le lavage, on dessèche l'oxalate de nickel, on le calcine et on le transforme ainsi en nickel métallique dont on déduit la quantité de l'oxyde de nickel. Mais, pour éviter que, pendant le refroidissement, il ne se produise une oxydation partielle de l'oxyde de nickel, on doit calciner l'oxyde de nickel dans un courant de gaz hydrogène et l'y laisser refroidir; on se sert pour cela de l'appareil représenté page 178.

On ne doit pas, au lieu d'acide oxalique libre, employer du bioxalate de potasse pour opérer la précipitation, parce que le bioxalate de potassé précipite l'oxyde de nickel moins complètement que l'acide oxalique; si l'on emploie le bioxalate d'ammoniaque, la précipitation est encore moins complète. La présence de grandes quantités, non-seulement de combinaisons ammoniacales, mais aussi d'autres combinaisons salines comme les sulfates alcalins, les chlorures alcalins et autres, peut empêcher en partie la précipitation de l'oxalate de nickel. On ne doit donc conseiller que dans des cas rares, en analyse quantitative, la précipitation de l'oxyde de nickel par l'acide oxalique.

On peut déterminer l'oxyde de nickel à l'état de sulfate de nickel en opérant de la même manière que cela a été indiqué pour la détermination de la magnésie à l'état de sulfate de magnésie (page 141). La détermination de l'oxyde de nickel à l'état de sulfate de nickel est même plus exacte que celle de l'oxyde de cobalt à l'état de sulfate de cobalt; en effet ce dernier perd une portion de son acide sulfurique plus facilement et à une température plus basse que le sulfate de nickel.

Si, dans le sulfate de nickel que l'on a soumis à l'action de la chaleur, on veut déterminer encore plus exactement la quantité de nickel, on doit le mélanger avec un peu de soufre en poudre et le calciner dans un courant de gaz hydrogène. On emploie pour cela l'appareil qui a été représenté page 105. Mais on doit, dans le cas qui nous occupe actuellement, chauffer le tout à une température rouge intense; le sulfure de nickel qui se produit ainsi, forme une masse fondue, de couleur jaunâtre, cassante, présentant l'éclat métallique, attirable à l'aimant, et qui est formée d'un sulfure de nickel qui a pour composition Ni^2S et non NiS . On mélange de nouveau avec du soufre la masse qui a été obtenue par une première calcination et on calcine le mélange au rouge intense dans un courant de gaz hydrogène, en recommençant jusqu'à ce que le poids du creuset ne change plus, ce qui est facile à obtenir.

Le sulfure d'ammonium ne peut pas opérer la précipitation de l'oxyde de nickel dans ses dissolutions neutres ou ammoniacales aussi complètement qu'il opère la précipitation de l'oxyde de cobalt dans les mêmes dissolutions; en effet, le sulfure de nickel est un peu soluble dans un excès de sulfure d'ammonium ordinaire de couleur jaune et forme avec ce sel une dissolution brune; lorsque la dissolution d'oxyde de nickel et celle de sulfure d'ammonium sont concentrées, le mélange des deux dissolutions est entièrement opaque. Si on évapore cette dissolution, une partie du sulfure de nickel est de nouveau précipitée; mais une autre portion du sulfure de nickel s'oxyde et reste dans la dissolution.

On peut cependant précipiter complètement l'oxyde de nickel par le sulfure d'ammonium, si on évite avec soin que le sulfure d'ammonium puisse s'oxyder légèrement, ce qui déterminerait la formation d'un degré supérieur de sulfuration de l'ammonium dans lequel le sulfure de nickel est soluble. On doit, par suite, opérer de la manière suivante: Si la dis-

solution d'oxyde de nickel est acide, on la sature par l'ammoniaque ; on ajoute seulement une quantité d'ammoniaque libre assez petite pour que le papier de tournesol soit légèrement bleui ; on opère de même avec une dissolution neutre. Dans la dissolution ainsi préparée, on fait passer un fort courant de gaz hydrogène sulfuré, en ayant soin de se préserver autant que possible du contact de l'air. Il se précipite ainsi du sulfure de nickel que l'on filtre immédiatement à l'abri du contact de l'air et dont on opère le lavage avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité d'une dissolution d'hydrogène sulfuré. Il vaut mieux cependant faire passer dans la dissolution neutre ou acide d'oxyde de nickel un courant de gaz hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'elle en soit saturée et jusqu'à ce qu'elle sente fortement l'hydrogène sulfuré ; on sature cette liqueur par l'ammoniaque dont on doit ajouter une quantité suffisante pour que la liqueur bleuisse très légèrement le papier de tournesol, on filtre aussi rapidement que possible et on lave le sulfure de nickel avec de l'eau qui contient un peu d'hydrogène sulfuré. On n'a pas besoin de laisser d'abord le sulfure de nickel se déposer. Dans ce cas, la liqueur filtrée est complètement incolore et ne contient pas de trace de nickel. Mais si on n'a pas pris les précautions nécessaires ; si, par suite, le sulfure d'ammonium a pu s'oxyder et s'il s'est formé une quantité même faible d'un degré supérieur de sulfuration de l'ammonium, il se dissout une petite quantité de sulfure de nickel et la liqueur filtrée est plus ou moins fortement brunâtre. Il est alors très difficile de précipiter le sulfure de nickel dissous et d'en déterminer la quantité ; il est, conséquemment, nécessaire d'empêcher la dissolution du sulfure de nickel, et on y arrive très bien en observant exactement les précautions indiquées.

On dessèche le sulfure de nickel obtenu, on opère la combustion du filtre, on réunit le sulfure de nickel aux cendres du filtre, on mélange le tout avec un peu de soufre en poudre, et on expose le mélange au rouge intense dans un courant de gaz hydrogène afin de le transformer en sulfure de nickel Ni^2S dont on détermine le poids ; de ce poids, on déduit le poids du nickel. On ne peut cependant être complètement sûr qu'on a obtenu positivement la combinaison Ni^2S que lorsqu'elle est à l'état fondu. On doit, par suite, pour opérer la calcination dans un courant de gaz hydrogène, se servir d'un petit creuset de porcelaine, en ayant soin de ne pas le prendre trop grand, parce qu'on ne pourrait pas alors l'élever à une température suffisante.

Autrefois on dissolvait le sulfure de nickel comme le sulfure de cobalt dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale et on précipitait dans la dissolution filtrée l'oxyde de nickel par l'hydrate de potasse. On évite l'emploi de ce mode d'opérer qui exige beaucoup de temps en transformant le sulfure de nickel obtenu en sulfure de nickel Ni^2S .

Si, dans la dissolution, l'oxyde de nickel se trouve en présence d'autres oxydes qui puissent être précipités complètement par le sulfure d'ammonium à l'état de sulfures ; si, notamment, il se trouve en présence d'une

quantité un peu considérable d'oxyde de cobalt, il est complètement précipité avec les autres oxydes par l'action du sulfure d'ammonium ordinaire, de couleur jaune, et un excès du précipitant ne dissout aucune trace de sulfure de nickel.

Si l'oxyde de nickel est en dissolution dans l'acide nitrique pur, on peut l'obtenir en évaporant la dissolution jusqu'à siccité et en calcinant le résidu de la dessiccation.

On rencontre quelquefois l'oxyde de nickel sous un état de densité sous lequel il résiste à l'action dissolvante des acides. Il est alors cristallisé ou cristallin. On trouve notamment l'oxyde de nickel sous cette forme dans le cuivre rosette (Gaarkupfer) et, lorsqu'on dissout ce dernier dans l'acide nitrique, l'oxyde de nickel reste comme résidu insoluble. Si l'on veut en faire l'analyse plus exactement, on doit le faire fondre avec du bisulfate de potasse et traiter par l'eau la masse fondue.

DOSAGE DU PEROXYDE DE NICKEL.

Pour doser le peroxyde de nickel, on peut le transformer en oxyde de nickel par la calcination. On peut aussi le dissoudre dans l'acide chlorhydrique avec l'aide de la chaleur, ce qui produit un dégagement de chlore, et précipiter dans la dissolution l'oxyde de nickel au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse. Dans les combinaisons solides, le mieux, pour déterminer la quantité de peroxyde de nickel qu'elles contiennent, est de se servir des méthodes volumétriques, en opérant d'une manière analogue à celle qui a été indiquée page 110 pour l'analyse des oxydes du manganèse.

SÉPARATION DE L'OXYDE DE NICKEL.

Séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de cobalt.

La séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de cobalt présente de grandes difficultés; un grand nombre de chimistes ont proposé des méthodes plus ou moins convenables dans le but de l'effectuer. Il ne peut pas être question ici de savoir comment on peut obtenir de l'oxyde de nickel exempt d'oxyde de cobalt, sans se préoccuper si l'on obtient la totalité de l'oxyde de nickel; mais il est question seulement de savoir quel est le meilleur moyen d'opérer la séparation quantitative des deux oxydes.

Il n'est pas nécessaire de mentionner ici la plupart des anciennes méthodes au moyen desquelles on opérerait cette séparation parce qu'elles ne sont plus employées depuis longtemps; mais on doit seulement citer celles de ces méthodes qui sont encore employées actuellement. Nous exposerons en abrégé les méthodes de séparation qui ont été proposées par *R. Phillips* et par *Lauquier*.

La méthode de *Phillips* est celle que l'on employait le plus fréquem-

ment autrefois. Dans cette méthode, on dissout les deux oxydes dans un acide et on sursature la dissolution par l'ammoniaque. S'il se précipite ainsi une petite quantité d'oxyde de cobalt, cela indique que la quantité de sel ammoniacal qui s'est produite n'est pas suffisante; on rend alors de nouveau la dissolution acide et on la sursature de nouveau par l'ammoniaque. On peut également ajouter à la dissolution une quantité suffisante de chlorure d'ammonium, et la sursaturer par l'ammoniaque qui ne doit pas produire de précipité. On étend d'une grande quantité d'ammoniaque la dissolution qui est ordinairement bleue. Plus la quantité d'oxyde de cobalt qui existe dans la dissolution est considérable, plus est grande la quantité d'eau que l'on doit ajouter; avant d'ajouter l'eau, on doit avoir soin de la faire bouillir pour en chasser l'air atmosphérique qu'elle peut contenir.

Pendant que la dissolution étendue est encore chaude, on la verse dans un vase de verre qui puisse être bien bouché; on y ajoute une dissolution d'hydrate de potasse et on ferme le vase. La potasse, en réagissant sur la dissolution ammoniacale, n'en précipite que l'oxyde de nickel; l'oxyde de cobalt reste dissous. Si la dissolution a complètement perdu sa couleur bleue par l'action de la dissolution de potasse et si elle est seulement colorée en rouge-clair ou en rouge-foncé par l'oxyde de cobalt qui y est dissous, on peut admettre que l'on a ajouté une quantité suffisante de potasse.

Lorsque l'oxyde de nickel s'est complètement déposé, on verse sur un filtre la liqueur claire qui le surnage; on transporte ensuite également l'oxyde de nickel sur le filtre et on le lave avec de l'eau chaude. Il est nécessaire que l'eau qui sert à étendre la dissolution des deux oxydes ne contienne pas d'air, parce que, sans cela, l'oxyde de cobalt qui se trouve dans une dissolution ammoniacale pourrait passer à un degré supérieur d'oxydation et se mélanger avec l'oxyde de nickel.

La quantité de potasse qui est indispensable pour la précipitation de l'oxyde de nickel est souvent très considérable, lorsque la quantité d'ammoniaque contenue dans la dissolution est très grande. Lorsque, par suite, en ajoutant une certaine quantité d'hydrate de potasse à la liqueur ammoniacale, on n'a obtenu ainsi aucun précipité, on doit continuer à ajouter de la potasse et on ne doit pas trop se hâter de supposer qu'il n'existe pas d'oxyde de nickel dans la dissolution. Plus la liqueur contient de chlorure d'ammonium et plus la quantité d'hydrate de potasse qui est nécessaire pour précipiter l'oxyde de nickel est grande, plus l'oxyde de nickel obtenu est exempt d'oxyde de cobalt.

Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'oxyde de nickel, le meilleur moyen de séparer l'oxyde de cobalt est de le précipiter par le sulfure d'ammonium et de traiter le sulfure de cobalt ainsi qu'il a été indiqué page 182.

Lorsqu'on emploie cette méthode, on n'est cependant jamais sûr d'obtenir l'oxyde de nickel exempt de quantités même considérables d'oxyde de cobalt. Lorsque la quantité de sel ammoniacal que l'on a ajoutée à la

dissolution n'est pas très considérable, l'hydrate de potasse précipite souvent, en même temps que l'oxyde de nickel, de très grandes quantités d'oxyde de cobalt. Un chimiste peu exercé ne peut même jamais savoir quelle est la quantité de sel ammoniacal qui est nécessaire. On doit seulement conseiller, dans tous les cas, d'en ajouter beaucoup, et on a besoin souvent ensuite d'employer des quantités incroyablement grandes d'hydrate de potasse pour opérer la précipitation de l'oxyde de nickel. Il n'y a aucune exagération à supposer qu'il faut employer 500 grammes d'hydrate de potasse lorsque la quantité d'oxyde de cobalt à séparer de l'oxyde de nickel s'élève à plus d'un gramme.

Les chimistes, même lorsqu'ils sont exercés aux recherches analytiques, ne doivent jamais considérer comme pur l'oxyde de nickel précipité par la méthode de *Phillips*. Dans les analyses quantitatives, il est conséquemment nécessaire de dissoudre de nouveau l'oxyde de nickel ainsi obtenu, et de le traiter encore une fois comme la combinaison primitive; une nouvelle quantité d'oxyde de cobalt se sépare souvent ainsi de l'oxyde de nickel. S'il néglige cette précaution, un chimiste inexpérimenté peut obtenir une quantité d'oxyde de nickel supérieure à celle que l'on devrait obtenir réellement; mais on peut alors reconnaître, même au moyen du chalumeau, la présence de l'oxyde de cobalt dans cet oxyde de nickel.

Si, en même temps que l'oxyde de cobalt et l'oxyde de nickel, la dissolution contient de la magnésie, on ne réussit souvent pas, d'après *Berzelius*, à opérer la séparation, parce que, dans la dissolution ammoniacale, une dissolution d'hydrate de potasse détermine la précipitation d'une combinaison d'oxyde de cobalt et de magnésie qui a une couleur verte comme celle de l'oxyde de nickel. Suivant la proportion de magnésie qui existe dans le mélange, il reste dans la dissolution un peu d'oxyde de cobalt ou il n'en reste pas.

En ce qui concerne la méthode de *Laugier*, on doit faire observer qu'elle n'a pas été proposée par *Laugier* lui-même pour opérer des analyses quantitatives, mais qu'elle a été proposée seulement pour obtenir les métaux purs. Elle peut s'appliquer tout au plus à la séparation des deux oxydes lorsque la quantité de l'oxyde de nickel est excessivement faible par rapport à celle de l'oxyde de cobalt.

On précipite les deux oxydes de leur dissolution au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, on traite le précipité par une dissolution d'acide oxalique et on transforme ainsi les deux oxydes en oxalates qui sont presque insolubles dans un excès de dissolution d'acide oxalique; on décante la liqueur qui surnage les oxalates, on l'évapore et on ajoute aux oxalates précipités le résidu de l'évaporation. On dissout les oxalates dans l'ammoniaque, on étend d'eau la dissolution et on l'expose pendant quelque temps à l'air à la température ordinaire; l'ammoniaque libre se volatilise ainsi peu à peu. A mesure que l'ammoniaque se volatilise, l'oxalate de nickel de couleur blanc-verdâtre se précipite, tandis que l'oxalate de cobalt reste dissous. On décante dans un autre vase la liqueur rose-rouge

et on la laisse reposer de nouveau pour voir s'il s'en sépare encore de l'oxalate de nickel.

Si, cependant, on laisse reposer pendant trop longtemps au contact de l'air la dissolution rose-rouge qui contient l'oxalate de cobalt, cet oxalate peut enfin s'en précipiter aussi et la dissolution devient incolore; si, au contraire, la dissolution ammoniacale est restée exposée trop peu de temps au contact de l'air, il peut rester dans la dissolution, outre l'oxyde de cobalt, une petite quantité d'oxyde de nickel.

Cette méthode présente, comme on le voit, l'inconvénient que l'on ne peut pas reconnaître d'une manière positive le moment où la séparation complète de l'oxalate de nickel est opérée et où celle de l'oxalate de cobalt n'est pas encore commencée; on ne peut donc que dans des cas rares l'employer en analyse quantitative. Mais on peut, ainsi que cela a été expliqué dans la première partie, reconnaître par cette méthode avec certitude si un sel de nickel contient du cobalt.

Parmi les méthodes employées autrefois pour opérer la séparation du nickel et du cobalt, la méthode qui a été proposée par *Liebig* donne sans contredit de bons résultats, bien qu'elle les donne seulement lorsqu'on observe certaines précautions.

Lorsqu'on veut opérer, par cette méthode, la séparation quantitative des deux oxydes, on traite leur mélange par une dissolution aqueuse d'acide cyanhydrique, on y ajoute une dissolution d'hydrate de potasse et on fait chauffer jusqu'à ce que tout soit dissous. Si les deux oxydes se trouvent dans une dissolution et si cette dissolution est étendue, on doit la concentrer par évaporation. Pour le succès ultérieur de l'analyse, il est important que la dissolution ne contienne qu'une petite quantité d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique; on ne doit, par conséquent, pas y ajouter une quantité trop grande de ces acides: il est plus avantageux d'opérer sur les deux oxydes à l'état de dissolution dans l'acide nitrique. Si la dissolution dans laquelle se trouvent les deux oxydes contient en même temps une grande quantité d'acide libre, on la sursature par l'hydrate de potasse et on y ajoute de l'acide cyanhydrique jusqu'à ce que le précipité formé d'abord se soit complètement dissous dans le cyanure de potassium qui s'est produit et dont il faut qu'il y ait un excès et jusqu'à ce que la dissolution sente l'acide cyanhydrique libre. On chauffe peu à peu la dissolution jaune-rougeâtre, de manière à la porter à l'ébullition, et on l'y maintient pendant quelque temps (près d'une heure). Si, au lieu d'une dissolution aqueuse d'acide cyanhydrique, on a employé une dissolution alcoolique du même acide, on doit faire bouillir jusqu'à ce que tout l'alcool se soit volatilisé: pour remplacer l'eau ou l'alcool qui s'évapore, on ajoute de l'eau à la dissolution. Pour éviter l'inconvénient que pourrait présenter le dégagement des vapeurs d'acide cyanhydrique qui sont si nuisibles, on doit opérer l'ébullition sous une cheminée d'un bon tirage.

En soumettant à une ébullition prolongée avec un excès de cyanure de potassium la dissolution qui contient du nickelocyanure de potassium et

du cobaltocyanure de potassium, le cobaltocyanure de potassium se transforme en cobaltocyanure de potassium, en donnant naissance à un dégagement de gaz hydrogène, tandis que le nickelocyanure de potassium ne subit aucune modification.

A la dissolution encore chaude, on ajoute du bioxyde de mercure en poudre fine et on fait chauffer le tout pendant quelque temps, en ayant soin d'agiter fréquemment ; le nickel est ainsi précipité, en partie à l'état d'oxyde, en partie à l'état de cyanure, et il se forme en même temps du cyanure de mercure qui se combine avec le cyanure de potassium. Le nickelocyanure de potassium qui se sépare est de couleur vert-jaunâtre ; mais il est coloré en rouge par l'excès d'oxyde de mercure qui y est mélangé : comme l'oxyde de mercure est le plus lourd des oxydes, on peut le séparer du nickelocyanure de potassium par la lévigation.

Après que l'on a fait bouillir pendant quelque temps, pendant plus d'une heure, on laisse refroidir le tout et on filtre. On lave le résidu insoluble, on le dessèche et on le calcine. Après la calcination, il reste de l'oxyde de nickel dont on détermine le poids.

Dans la liqueur filtrée, il se dépose ordinairement, au bout de quelque temps, un précipité blanc qui peut se redissoudre par l'action de la chaleur et qui est formé d'une combinaison très peu soluble de cyanure de mercure et de bioxyde de mercure. Si, après avoir lavé ce précipité avec de l'eau à la température ordinaire, on le calcine, il ne doit laisser aucun résidu et, s'il reste comme résidu des traces d'oxyde de nickel, cela indique qu'on n'avait pas fait bouillir auparavant la liqueur avec le bioxyde de mercure pendant assez longtemps. Lorsqu'on a fait bouillir pendant assez longtemps, on n'a pas besoin, par conséquent, de se préoccuper de la séparation de la combinaison de mercure.

La liqueur filtrée contient le cobalt à l'état de cobaltocyanure de potassium qui ne peut être décomposé, ni à la température ordinaire, ni à la température de l'ébullition, lorsqu'on traite la dissolution par l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide nitrique, ou bien par l'hydrate de potasse.

Le mieux, suivant *Woehler*, est de décomposer la dissolution de cobaltocyanure de potassium par une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure. On neutralise exactement la dissolution par l'acide nitrique, ou bien on n'y laisse prédominer la potasse qu'excessivement peu, avant d'ajouter le nitrate de protoxyde de mercure. Il se forme un précipité de cobaltocyanure de mercure qui est blanc ou qui est coloré en gris par le protoxyde de mercure : le cobaltocyanure de mercure est lourd ; il se dépose et peut être filtré et lavé facilement. On le dessèche et on le calcine fortement d'abord au contact de l'air sous une cheminée d'un bon tirage et ensuite dans une atmosphère de gaz hydrogène, en se servant de l'appareil représenté page 178. On obtient ainsi le cobalt sous forme métallique.

Au lieu d'acide cyanhydrique pur, on peut, avec le même succès, se servir de cyanure de potassium : le cyanure de potassium qui contient du

cyanate de potasse et que l'on trouve dans le commerce, peut très bien être employé. On a dit que, au lieu d'acide cyanhydrique pur, on pouvait employer du cyanure de potassium, mais qu'il fallait qu'il fût exempt de cyanate de potasse; cependant la présence du cyanate de potasse n'empêche nullement d'obtenir un bon résultat. Lorsque la dissolution qui contient les deux oxydes n'est pas acide, on y ajoute immédiatement la dissolution concentrée de cyanure de potassium. Si la dissolution est acide, on la neutralise par l'hydrate de potasse, on y ajoute du cyanure de potassium en quantité suffisante pour que le précipité qui s'était formé d'abord se redissolve complètement, on fait bouillir pendant plus d'une heure et on opère comme il vient d'être indiqué.

Si, dans la dissolution qui contient les deux oxydes, il existe une très grande quantité d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, comme cela se présente presque toujours dans l'analyse des minéraux qui contiennent du cobalt et du nickel et qui contiennent en même temps du soufre, on ne peut pas décomposer le cobaltocyanure de potassium par le nitrate de protoxyde de mercure. En effet, on obtient alors un précipité trop abondant qui, outre le cobaltocyanure de mercure, contient une très grande quantité de protochlorure de mercure et de sulfate de protoxyde de mercure.

On doit, dans ce cas, conformément aux premières indications de *Liebig*, décomposer le cobaltocyanure de potassium au moyen d'une dissolution de sulfate de bioxyde de cuivre. On sursature par l'acide acétique la liqueur que l'on a séparée par filtration du précipité formé par l'action du bioxyde de mercure sur la combinaison de nickel et on y ajoute une dissolution de sulfate de bioxyde de cuivre. Il se produit ainsi un précipité noir de cobaltocyanure de cuivre qui contient tout le cobalt du cobaltocyanure de potassium qui était dissous. La précipitation doit être opérée à la température de l'ébullition et le précipité doit être maintenu pendant quelque temps dans la liqueur en ébullition, parce que, sans cela, il retiendrait de la potasse et, en outre, il resterait gélatineux : ce qui rendrait son lavage difficile.

On ne doit pas conseiller de déduire la quantité de cobalt du poids du précipité, parce que la composition exacte de ce précipité n'est pas encore connue : on ne doit pas non plus, pour arriver à ce résultat, déterminer dans le précipité la quantité de cuivre et en déduire la quantité de cobalt. On doit calciner fortement le précipité au contact de l'air et décomposer ainsi le cyanogène qu'il contient. On le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique que l'on a additionné d'une petite quantité d'acide nitrique. On fait passer dans la dissolution un courant de gaz hydrogène sulfuré pour séparer à l'état de sulfure de cuivre le cuivre qui y est dissous, on lave ce sulfure de cuivre avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré, on chauffe pendant quelque temps la liqueur filtrée pour en chasser l'hydrogène sulfuré qui y est dissous, on fait bouillir et, dans la liqueur bouillante, on précipite au moyen d'une

dissolution d'hydrate de potasse l'oxyde de cobalt que l'on lave avec soin et que l'on réduit au moyen d'un courant de gaz hydrogène à l'état de cobalt métallique.

De toutes les méthodes anciennes de séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de cobalt, cette méthode est la plus convenable et c'est la méthode qui donne les résultats qui approchent le plus de la vérité.

Une deuxième méthode par laquelle on peut séparer l'oxyde de cobalt de l'oxyde de nickel, est la méthode dans laquelle on effectue cette séparation au moyen de l'oxyde puce de plomb et qui a été proposée par *Gibbs* : on doit observer toutefois que *Gibbs* lui-même pense que l'oxyde de cobalt ne peut pas être précipité complètement de ses dissolutions au moyen du peroxyde de plomb. On opère entièrement comme cela a été indiqué précédemment (page 125), lorsqu'on s'est occupé de la séparation du protoxyde de manganèse et de la magnésie. La dissolution qui contient les deux oxydes, doit être neutre : on la fait chauffer pendant quelque temps avec une quantité suffisante d'oxyde puce de plomb. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du résidu insoluble que l'on a soin de laver, on sépare l'oxyde de plomb au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de plomb : on filtre, on chauffe pendant quelque temps la liqueur filtrée pour en séparer l'hydrogène sulfuré dissous et on précipite l'oxyde de nickel par l'hydrate de potasse. En ce qui concerne le résidu insoluble, on le traite comme il a été indiqué page 125. Après en avoir séparé l'oxyde de plomb et avoir fait chauffer pendant quelque temps pour chasser entièrement de la dissolution l'hydrogène sulfuré dissous, on précipite l'oxyde de cobalt par l'hydrate de potasse et on le réduit à l'état de cobalt métallique en le calcinant dans un courant de gaz hydrogène.

Par cette méthode, on obtient des résultats qui s'approchent beaucoup de la vérité, mais qui ne s'en approchent cependant pas autant que ceux obtenus par la méthode de *Liebig* : il est bien vrai que l'oxyde de cobalt est précipité par l'oxyde puce de plomb, de telle sorte que, après une longue digestion, il ne reste dans la dissolution que des traces impondérables d'oxyde de cobalt ; mais, d'autre part, des traces d'oxyde de nickel sont précipitées par l'oxyde puce de plomb à l'état de peroxyde de nickel.

On peut encore effectuer la séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de cobalt par une troisième méthode qui ne présente pas de grandes difficultés d'exécution. Cette méthode s'appuie sur ce que, dans une dissolution que l'on a préalablement additionnée d'acide chlorhydrique libre, le chlorure de nickel ne passe pas à un degré supérieur d'oxydation par l'action du gaz chlore, lorsque, après le traitement par le gaz chlore, on ajoute du carbonate de baryte, tandis que cela a lieu pour le chlorure de cobalt.

Après que l'on a dissous le nickel et le cobalt ou leurs oxydes dans une quantité d'acide chlorhydrique assez grande pour que la dissolution contienne de l'acide libre, on doit l'étendre d'une grande quantité d'eau. Si l'on a employé de 1 à 2 grammes de métaux ou d'oxydes, on ajoute à la

dissolution environ 1 kilogramme d'eau. Le cobalt exerce, non-seulement sur les fondants, mais aussi sur les dissolutions, une propriété tinctoriale bien plus prononcée que le nickel. La dissolution étendue d'eau est par suite rose-rouge, même lorsqu'on a employé une quantité très grande de nickel. On ne doit pas, avant d'y faire passer du gaz chlore, ajouter de l'acétate de soude à la dissolution. On fait passer, pendant plusieurs heures, du gaz chlore dans cette dissolution de manière que l'espace vide du flacon soit rempli de gaz chlore lorsqu'on cesse le dégagement du gaz. On ajoute un excès de carbonate de baryte et on laisse reposer le tout pendant près de dix-huit heures en agitant fréquemment. On filtre et on lave avec de l'eau à la température ordinaire : la liqueur filtrée est d'une couleur vert pur. Si la dissolution contient de l'acétate de soude, on ne peut, après avoir traité la dissolution par le gaz chlore, y précipiter qu'incomplètement le peroxyde de cobalt par le carbonate de baryte. Après avoir séparé la baryte au moyen de l'acide sulfurique, on traite la dissolution par une dissolution d'hydrate de potasse qui en précipite l'oxyde de nickel. — Le peroxyde noir de cobalt précipité et l'excès de carbonate de baryte sont dissous dans l'acide chlorhydrique avec l'aide de la chaleur : après avoir séparé la baryte de cette dissolution, on y précipite l'oxyde de cobalt.

Par cette méthode que l'on peut, en la modifiant légèrement, utiliser pour obtenir en grand les métaux à l'état pur, on obtient des résultats exacts. Seulement lorsqu'on filtre trop tôt (peu d'heures après la précipitation) le peroxyde de cobalt, on obtient une quantité trop forte d'oxyde de nickel et une quantité trop faible d'oxyde de cobalt : en effet, le peroxyde de cobalt est précipité très lentement par le carbonate de baryte.

Dans ce mode de séparation du nickel et du cobalt, on peut, suivant *Henry*, se servir de brome au lieu de chlore.

La méthode qui est la meilleure de toutes pour opérer la séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de cobalt et dont, en outre, la pratique est facile, est celle qui a été proposée par *Fischer* : elle s'appuie sur la propriété que possède le nitrite de potasse de précipiter le cobalt à l'état de nitrite de peroxyde de cobalt et elle a été indiquée page 181. La meilleure manière d'opérer est la suivante : On réduit par évaporation la dissolution des deux oxydes à un petit volume : si la dissolution est acide, on la neutralise d'abord par l'hydrate de potasse ; on ajoute une dissolution concentrée de nitrite de potasse (1), on acidule la liqueur avec de l'acide acé-

(1) Comme on ne peut trouver dans aucun traité de chimie un procédé convenable pour préparer le nitrite de potasse, il ne paraîtra pas inutile de décrire ici le mode de préparation de *Stromeyer* qui mérite à juste titre d'être recommandé.

On fait fondre dans une capsule de fer 1 partie (représentant 1 atome en poids) de nitrate de potasse et on y ajoute 2 parties (représentant une quantité très peu supérieure à 2 atomes en poids) de plomb métallique : on agite continuellement avec une spatule de fer la masse fondue. Il suffit de porter le tout à une température rouge-sombre pour que le plomb s'oxyde

tique, et, après avoir laissé reposer le tout pendant un ou deux jours (il vaut même mieux laisser reposer le tout pendant deux jours), on filtre. Il n'est pas nécessaire d'employer un filtre pesé d'avance : en effet, comme cela a déjà été remarqué (page 181), on ne doit pas déduire la quantité d'oxyde de cobalt du poids du précipité ainsi obtenu. On doit ajouter à la dissolution filtrée du nitrite de potasse, puis de l'acide acétique et laisser reposer pendant quelque temps pour voir s'il s'y forme un précipité jaune. On lave le précipité avec une dissolution d'un sel de potasse, de chlorure de potassium ou de sulfate de potasse par exemple (ce n'est que lorsqu'on veut déduire du poids du sel desséché à 100° la quantité d'oxyde de cobalt, que l'on emploie une dissolution d'acétate de potasse qui doit contenir environ 10 pour 100 d'acétate de potasse solide que l'on sépare ensuite au moyen de l'alcool concentré), on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et on précipite dans la dissolution l'oxyde de cobalt au moyen de l'hydrate de potasse. Dans la dissolution filtrée, on précipite également l'oxyde de nickel par l'hydrate de potasse.

Ce qui prouve que cette méthode de séparation de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de nickel doit être préférée à toutes les autres, c'est que, lorsque l'on dissout dans un acide l'oxyde de nickel qui a été séparé de l'oxyde de cobalt, soit par la méthode de *Liebig*, soit par la méthode de *Gibbs*, soit même au moyen du gaz chlore et du carbonate de baryte, et lorsqu'on neutralise la dissolution par l'hydrate de potasse, on peut obtenir dans la dissolution ainsi neutralisée un précipité jaune en ajoutant à cette dissolution une dissolution concentrée de nitrite de potasse et en additionnant le tout d'acide acétique.

Séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de zinc.

On ne peut pas opérer dans une dissolution la séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de zinc en traitant à la température ordinaire cette dissolution par une dissolution d'hydrate de potasse afin de dissoudre l'oxyde de zinc : en effet, un excès même très grand de potasse ne dissout

et se transforme en une poudre jaune qui, cependant, contient encore beaucoup de plomb métallique. On doit alors chauffer le tout jusqu'à une température rouge bien nette. Si l'on n'a pas agité avec beaucoup de soin, il se produit ordinairement, pendant cette phase de l'opération, un phénomène d'incandescence qui ne présente du reste aucun danger, lorsqu'on n'opère que sur un demi-kilogramme de nitrate de potasse. Le plomb s'est ainsi complètement oxydé. On traite par l'eau la masse refroidie : la dissolution de nitrite de potasse qui en résulte, contient une petite quantité d'oxyde de plomb que l'on peut séparer presque entièrement en faisant passer de l'acide carbonique dans la dissolution. Il reste encore dans cette dissolution une trace d'oxyde de plomb que l'on précipite à l'état de sulfure de plomb en ajoutant avec précaution un peu de sulfure d'ammonium à la dissolution. On évapore jusqu'à siccité la dissolution filtrée et on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il soit près de fondre, pour décomposer la petite quantité d'hyposulfite de potasse qui a pu se former. On peut, au moyen de la masse ainsi obtenue, préparer une dissolution concentrée de nitrite de potasse.

pas tout l'oxyde de zinc. Une partie seulement de l'oxyde de zinc se dissout dans l'hydrate de potasse; mais une autre partie de l'oxyde de zinc, qui est très considérable, se précipite avec l'oxyde de nickel. La même difficulté se présente aussi lorsque les deux oxydes ont été dissous dans l'ammoniaque; dans ce cas, si l'on ajoute une dissolution de potasse, une certaine quantité d'oxyde de zinc reste dissoute, mais l'oxyde de nickel précipité contient en même temps une très grande quantité d'oxyde de zinc.

On peut, au contraire, opérer la séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de zinc en les transformant en acétates et en précipitant dans la dissolution des acétates à laquelle on a ajouté de l'acide acétique libre, l'oxyde de zinc à l'état de sulfure de zinc. On opère de la même manière que pour la séparation de l'oxyde de zinc et du protoxyde de manganèse (page 170) et de la même manière que pour la séparation de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de cobalt (page 183). Il faut cependant observer ici que lorsqu'on fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution d'oxyde de nickel qui contient de l'acide acétique libre et lorsqu'on laisse reposer le tout pendant quelque temps à l'abri du contact de l'air, il se sépare avec le temps une petite quantité de sulfure de nickel. On ne doit, par conséquent, pas attendre trop longtemps avant de filtrer le sulfure de zinc précipité.

On peut aussi effectuer la séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de zinc de la manière qui a été indiquée par *Ebelmen* pour opérer la séparation de l'oxyde de cobalt et du protoxyde de manganèse (page 191).

La séparation de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de nickel peut également être opérée en concentrant par évaporation la dissolution qui les contient, en ajoutant à la dissolution concentrée un excès d'hydrate de potasse et en additionnant le tout d'une quantité de dissolution aqueuse d'acide cyanhydrique suffisante pour que le précipité qui s'était formé d'abord se redissolve. La dissolution qui contient les deux oxydes à l'état de cyanures est traitée par une dissolution de sulfure de potassium (on peut également employer, dans ce cas, du foie de soufre, qui contient un degré supérieur de sulfuration du potassium). Ce sulfure n'exerce aucune action sur le nickelocyanure de potassium; mais il décompose le zincocyanure de potassium et il en précipite complètement le zinc à l'état de sulfure blanc de zinc, sinon immédiatement, du moins au bout de quelque temps. On ne doit pas conseiller d'employer, au lieu du sulfure de potassium, le sulfure d'ammonium, parce que, en se servant de ce dernier, le sulfure de zinc se précipite encore plus lentement (ANALYSE QUALITATIVE, page 102). Au bout de quelque temps, on filtre le sulfure de zinc et on le lave avec de l'eau qui contient un peu de sulfure de potassium. On ne doit pas calciner avec du carbonate d'ammoniaque le sulfure de zinc ainsi obtenu pour le transformer en oxyde de zinc (page 164), ni le calciner avec du soufre dans une atmosphère de gaz hydrogène pour le transformer en sulfure ZnS (page 164) pour déterminer ainsi le poids du zinc, parce qu'il pourrait con-

tenir de la potasse ; on doit le dissoudre dans l'acide chlorhydrique et précipiter dans la dissolution l'oxyde de zinc par le carbonate de soude. — Pour pouvoir déterminer le nickel dans la dissolution filtrée qui contient du nickelocyanure de potassium, on doit la faire chauffer pendant quelque temps avec de l'eau régale, ou bien avec du chlorate de potasse après y avoir ajouté de l'acide chlorhydrique. On précipite ensuite le nickel par l'hydrate de potasse ou mieux par le sulfure d'ammonium en observant les précautions indiquées page 163 (Woehler).

Si, dans la combinaison à analyser, le zinc et le nickel se trouvent à l'état métallique, ainsi que cela a lieu pour plusieurs alliages par exemple, on les dissout dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale et, dans la dissolution ainsi obtenue, on précipite par le carbonate de potasse, avec les précautions convenables, les oxydes que l'on dissout ensuite dans un excès d'acide acétique et que l'on sépare au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Si la combinaison contient encore d'autres métaux, on sépare l'oxyde de zinc et l'oxyde de nickel d'une autre manière ; si, par exemple, outre le zinc et le nickel, la combinaison contient du cuivre, on sépare ces trois métaux par une méthode qui ne sera indiquée que plus tard à l'article *CUIVRE*. — En pareil cas, on doit toujours tenir compte de cette remarque que l'oxyde de nickel n'est précipité en totalité par les carbonates alcalins que lorsqu'on opère comme cela a été indiqué pour la précipitation de l'oxyde de cobalt par les carbonates alcalins (page 179).

On peut aussi, pour effectuer la séparation du nickel et du zinc, se servir des méthodes qui ont été indiquées pour la séparation du cobalt et du zinc, et spécialement de celle dans laquelle on opère la volatilisation du zinc (page 183) ; la méthode qui a été proposée par *Ullgren* (page 186) est moins convenable parce qu'il se produit une perte qui affecte la détermination de l'oxyde de zinc.

Séparation de l'oxyde de nickel et du sesquioxyde de fer.

On sépare le sesquioxyde de fer de l'oxyde de nickel d'une manière analogue à celle par laquelle on sépare le sesquioxyde de fer de l'oxyde de cobalt. Ordinairement, lorsque la dissolution dans laquelle se trouvent les deux oxydes contient une quantité suffisante de chlorure d'ammonium ou d'autres sels ammoniacaux, on ajoute de l'ammoniaque à cette dissolution et on précipite ainsi le sesquioxyde de fer ; on le filtre rapidement et on le lave. Dans la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde de nickel par une dissolution d'hydrate de potasse. De toutes les méthodes, c'est cependant celle que nous venons de décrire qui donne les résultats les plus inexacts, parce que, avec le sesquioxyde de fer, il se précipite toujours de l'oxyde de nickel.

On obtient un résultat un peu meilleur en séparant le sesquioxyde de fer de l'oxyde de nickel au moyen d'un succinate alcalin, d'une manière

analogue à celle indiquée pour séparer le sesquioxyde de fer du protoxyde de manganèse (page 183) et de l'oxyde de cobalt (page 187). Mais cette méthode ne donne pas non plus des résultats suffisamment exacts.

Une des méthodes les plus convenables pour effectuer la séparation de l'oxyde de nickel et du sesquioxyde de fer est, sans contredit, d'ajouter de l'acétate de soude à la dissolution des deux oxydes et de faire bouillir. Si la dissolution est acide, on la sature préalablement par le carbonate de soude. On doit opérer entièrement comme cela a été décrit page 187 pour la séparation de l'oxyde de cobalt et du sesquioxyde de fer par la même méthode. On doit cependant observer qu'on peut séparer ainsi l'oxyde de cobalt du sesquioxyde de fer plus complètement que l'oxyde de nickel.

On peut aussi séparer l'oxyde de nickel du sesquioxyde de fer, comme l'oxyde de cobalt, au moyen de l'acide oxalique. Mais cette méthode ne doit être employée que dans des cas rares. On doit avoir soin que le fer contenu dans la dissolution y soit entièrement à l'état de sesquioxyde; en outre, la dissolution des deux oxydes ne doit contenir aucune combinaison saline autre que celles des oxydes à séparer, parce que la présence de cette combinaison saline pourrait empêcher en partie la précipitation de l'oxalate de nickel. La dissolution ne doit contenir non plus aucun acide libre; mais elle doit être neutre ou ne contenir qu'une excessivement petite quantité d'acide libre. On doit, en outre, opérer la précipitation seulement au moyen de l'acide oxalique et on ne doit pas, au lieu d'acide oxalique, employer le bioxalate de potasse. De la nécessité où l'on se trouve de remplir toutes ces conditions, il résulte que cette méthode de séparation de l'oxyde de nickel et du sesquioxyde de fer au moyen de l'acide oxalique convient mieux pour obtenir un oxyde de nickel exempt de sesquioxyde de fer que pour opérer la séparation quantitative des deux oxydes. Le meilleur mode d'opérer lorsqu'on veut effectuer la séparation des deux oxydes au moyen de l'acide oxalique est de les précipiter de leur dissolution par l'hydrate de potasse et de traiter par une dissolution d'acide oxalique le précipité préalablement lavé. On opère du reste comme il a été indiqué pour la séparation de l'oxyde de cobalt et du sesquioxyde de fer (page 188).

On peut encore, au moyen du sulfure d'ammonium, même en se servant de sulfure d'ammonium ordinaire, pourvu seulement qu'il ne soit pas d'une couleur jaune trop prononcée, précipiter simultanément et en totalité l'oxyde de nickel et le sesquioxyde de fer, lorsque ce dernier n'est pas en quantité trop faible. Après avoir ainsi précipité les deux oxydes, on les traite par l'acide chlorhydrique très étendu; cet acide décompose facilement le sulfure de fer, tandis qu'il n'exerce pas d'action sur le sulfure de nickel; les deux sulfures peuvent donc être séparés ainsi. On opère tout à fait de la même manière que pour la séparation de l'oxyde de cobalt et du sesquioxyde de fer par la même méthode (page 188). La séparation de l'oxyde de nickel et du sesquioxyde de fer par cette méthode peut être effectuée facilement et rapidement (surtout si, après avoir des-

séché le sulfure de nickel ainsi obtenu, on le transforme en sulfure Ni^2S en le mélangeant avec un peu de soufre en poudre et en calcinant le mélange dans un courant de gaz hydrogène), et donne des résultats qui approchent beaucoup de la vérité. — *Ebelmen* a également fait subir à cette méthode une modification qui consiste à transformer les deux oxydes en sulfures en les calcinant au rouge dans un courant de gaz hydrogène sulfuré et à les séparer ensuite l'un de l'autre au moyen de l'acide chlorhydrique très étendu.

La séparation de l'oxyde de nickel et du sesquioxyde de fer au moyen du carbonate de baryte donne aussi des résultats satisfaisants, bien qu'elle ne donne pas le moyen de séparer du sesquioxyde de fer des traces d'oxyde de nickel. Dans tous les cas, la séparation de l'oxyde de nickel et du sesquioxyde de fer s'effectue au moyen du carbonate de baryte bien mieux que la séparation de l'oxyde de cobalt et du sesquioxyde de fer.

Séparation de l'oxyde de nickel et du protoxyde de fer.

Lorsqu'on veut séparer l'oxyde de nickel du protoxyde de fer, il faut préalablement transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde. Ce n'est que lorsqu'on veut opérer la séparation en transformant les oxydes en sulfures, et séparer ensuite ces sulfures au moyen de l'acide chlorhydrique très étendu, que la transformation du protoxyde de fer en sesquioxyde de fer est inutile.

Séparation de l'oxyde de nickel et du protoxyde de manganèse.

La séparation du protoxyde de manganèse et de l'oxyde de nickel est difficile; on peut se servir pour l'opérer des méthodes qui ont été indiquées pour la séparation du protoxyde de manganèse et de l'oxyde de cobalt. Une première méthode que l'on peut employer est celle qui a été décrite page 189. Mais on peut aussi, conformément à la méthode qui a été indiquée page 191, transformer les deux oxydes en sulfures au moyen du sulfure d'ammonium et séparer les sulfures au moyen de l'acide chlorhydrique très étendu; on doit cependant observer que l'oxyde de nickel n'est pas précipité par le sulfure d'ammonium aussi complètement que l'oxyde de cobalt. Par suite de cette propriété du sulfure de nickel, les résultats ne sont pas aussi complètement exacts que ceux que l'on obtient en séparant l'oxyde de cobalt et le protoxyde de manganèse par la même méthode.

On peut encore opérer la séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de manganèse au moyen de l'hypochlorite de potasse, en opérant comme il a été indiqué page 191 pour la séparation de l'oxyde de cobalt et du protoxyde de manganèse.

D'après *Ebelmen*, on peut aussi séparer par voie sèche le protoxyde de manganèse et l'oxyde de nickel au moyen du gaz hydrogène sulfuré, en

opérant de la manière qui a été indiquée page 191 pour la séparation du manganèse et du cobalt.

On peut aussi effectuer la séparation du protoxyde de manganèse et de l'oxyde de nickel par la méthode de *Gibbs* au moyen de l'oxyde puce de plomb, en suivant les indications qui ont été données page 171 pour la séparation du protoxyde de manganèse et de l'oxyde de zinc au moyen de l'oxyde puce de plomb.

Séparation de l'oxyde de nickel et de l'alumine.

On ne peut pas séparer l'alumine de l'oxyde de nickel en traitant la dissolution qui les contient par un grand excès de dissolution d'hydrate de potasse, même en faisant bouillir le tout. Mais si on fait fondre dans un creuset d'argent avec de l'hydrate de potasse solide la combinaison qui contient les deux oxydes, et si on traite par l'eau la masse fondue, on peut séparer ainsi complètement les deux oxydes. Il reste alors comme résidu de l'oxyde de nickel à un état très dense. Son poids est un peu trop fort; mais il ne contient aucune trace d'alumine; il contient donc une petite quantité de potasse.

La séparation de l'oxyde de nickel et de l'alumine s'opère bien mieux au moyen du carbonate de baryte; on peut aussi effectuer la séparation de l'oxyde de nickel et de l'alumine au moyen du sulfure d'ammonium et de l'acide tartrique ou au moyen du cyanure de potassium, ainsi que cela a été indiqué pour la séparation de l'oxyde de cobalt et de l'alumine (page 192).

Il est digne de remarque que l'on ne peut pas séparer l'oxyde de nickel de l'alumine en y ajoutant de l'acétate de soude et en faisant bouillir le tout conformément à ce que nous avons indiqué pour la séparation de l'oxyde de cobalt et de l'alumine (page 193). Lorsqu'on ajoute de l'acétate de soude à une dissolution des deux oxydes que l'on a préalablement neutralisée par le carbonate de soude si elle était acide, et lorsqu'on fait bouillir le tout, l'alumine précipitée a une couleur verte et contient une quantité de nickel qui est loin d'être peu considérable et qu'elle ne perd pas, même par des lavages prolongés. On doit, après avoir lavé l'alumine, la dissoudre de nouveau dans un acide, neutraliser la dissolution par le carbonate de soude, y ajouter de l'acétate de soude, faire bouillir et répéter cette opération pour obtenir de l'alumine qui, cependant, n'est pas encore aussi pure que l'alumine séparée de l'oxyde de cobalt par la même méthode, même après un seul traitement.

Séparation de l'oxyde de nickel et de la magnésie.

Comme l'oxyde de nickel ne peut être précipité que difficilement au moyen du sulfure d'ammonium à l'état de sulfure de nickel, la séparation de l'oxyde de nickel et de la magnésie présente des difficultés. Après avoir

ajouté préalablement du chlorure d'ammonium à la dissolution des deux oxydes, on la neutralise par l'ammoniaque, on y fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré et on sépare le sulfure de nickel précipité de la manière indiquée page 198. On transforme ensuite le sulfure de nickel obtenu en sulfure de nickel Ni^2S , en le calcinant fortement dans une atmosphère de gaz hydrogène. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de nickel, on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Si l'oxyde de nickel existe dans une dissolution simultanément avec une grande quantité d'oxyde de cobalt et s'il se trouve en même temps de la magnésie dans la dissolution, on peut également précipiter l'oxyde de nickel par le sulfure d'ammonium ordinaire. On peut aussi opérer de la même manière lorsque la dissolution contient en même temps de grandes quantités d'autres oxydes qui puissent être facilement précipités par le sulfure d'ammonium, comme les oxydes du fer et du zinc.

Lorsqu'on peut transformer la magnésie et l'oxyde de nickel en acétates neutres, on peut les séparer en traitant la dissolution étendue des deux oxydes par le gaz hydrogène sulfuré; en effet, lorsque la dissolution des acétates ne contient pas d'acide acétique libre, l'oxyde de nickel est précipité assez complètement par l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de nickel, tandis que la magnésie reste dissoute.

On ne réussit pas à séparer complètement, mais on réussit seulement à séparer approximativement la magnésie de l'oxyde de nickel, dans une liqueur ammoniacale, en y ajoutant une dissolution de phosphate de soude pour en précipiter la magnésie; le phosphate ammoniaco-magnésien ainsi précipité contient encore de l'oxyde de nickel qui colore la magnésie en vert et qu'un excès d'ammoniaque, quelque grand qu'il soit, ne peut pas séparer.

La séparation de la magnésie et de l'oxyde de nickel peut aussi être opérée au moyen du cyanure de potassium. On peut également l'effectuer par la méthode qui a été proposée par *Ullgren* pour la séparation de l'oxyde de cobalt et de la magnésie (page 194).

Séparation de l'oxyde de nickel et de la chaux.

On peut séparer l'oxyde de nickel de la chaux au moyen de l'acide sulfurique étendu et de l'alcool, en opérant comme il a été indiqué page 50 pour la séparation de la chaux et de la magnésie. Si outre les deux bases, la dissolution ne contient aucune autre base fixe, on filtre pour séparer le sulfate de chaux, on évapore la liqueur jusqu'à siccité, on calcine la masse desséchée, on mélange avec un peu de soufre en poudre le résidu de la calcination, et on soumet à l'action du gaz hydrogène sulfuré le mélange porté à une température rouge intense; l'oxyde de nickel est ainsi transformé en sulfure de nickel Ni^2S . — On peut, du reste, pour opérer la

séparation de ces deux bases, se servir des méthodes qui ont été indiquées page 195 pour la séparation de la chaux et de l'oxyde de cobalt.

Séparation de l'oxyde de nickel de la baryte et de la strontiane.

Pour séparer l'oxyde de nickel de la strontiane et de la baryte, on emploie les mêmes méthodes que pour la séparation de l'oxyde de cobalt et des mêmes oxydes (page 196).

Séparation de l'oxyde de nickel et des oxydes alcalins.

On sépare l'oxyde de nickel des oxydes alcalins fixes de la même manière que la magnésie. — On peut souvent séparer l'oxyde de nickel des oxydes alcalins lorsqu'ils se trouvent ensemble dans une combinaison solide, en réduisant l'oxyde de nickel au moyen d'un courant de gaz hydrogène à l'état de nickel métallique dont on peut séparer les oxydes alcalins ou les sels alcalins au moyen de l'eau. Ce procédé convient surtout lorsque les bases sont à l'état de chlorures; on ne doit cependant pas opérer la réduction à une température trop élevée, afin de ne volatiliser aucune trace de chlorure alcalin.

XXIII. — CADMIUM.

DOSAGE DU CADMIUM ET DE L'OXYDE DE CADMIUM.

Pour précipiter l'oxyde de cadmium de ses dissolutions, on doit employer de préférence le carbonate de potasse qui produit dans les dissolutions de cadmium un précipité blanc que l'on dessèche et que l'on calcine; pendant la calcination, il se dégage de l'acide carbonique et de l'eau, et l'oxyde de cadmium reste comme résidu sous forme d'une poudre brune. Comme l'oxyde de cadmium peut facilement être réduit par le charbon à l'état de cadmium métallique qui se volatiliserait, on doit séparer aussi bien que possible l'oxyde du filtre et opérer à part l'incinération du filtre. On doit aussi avoir soin que l'oxyde de cadmium ne soit pas mélangé de poussière qui, pendant sa calcination, pourrait opérer une réduction partielle de cet oxyde à l'état de cadmium métallique qui se volatiliserait.

Avant de précipiter l'oxyde de cadmium d'une dissolution, on doit faire chauffer cette dissolution avec un petit excès de carbonate de potasse. Si l'on opère la précipitation à la température ordinaire, le précipité, après avoir été lavé, contient encore une très petite quantité de l'acide qui était combiné avec l'oxyde de cadmium; surtout lorsque la dissolution contient de l'acide sulfurique, l'oxyde de cadmium précipité en retient une petite quantité.

Peu d'oxydes métalliques perdent, par la calcination, aussi difficilement que l'oxyde de cadmium, l'acide carbonique avec lequel ils sont combinés. Après avoir fait dessécher le carbonate de cadmium, on doit le soumettre à une calcination prolongée et soutenue si l'on veut en séparer complètement l'acide carbonique par volatilisation. Après l'avoir calciné et pesé une première fois, on doit recommencer une seconde fois pour s'assurer que, après la première calcination, il ne restait pas encore une petite quantité d'acide carbonique. Après avoir pesé l'oxyde, on doit en outre le traiter par un acide pour s'assurer s'il ne contient pas encore une petite quantité d'acide carbonique.

On ne doit chauffer d'abord le carbonate de cadmium que très faiblement et on doit élever ensuite peu à peu la température. Si on chauffe tout à coup fortement l'oxyde de cadmium, il se volatilise une très petite quantité de cadmium métallique. Cette volatilisation d'une très petite quantité de cadmium métallique ne provient pas du mélange d'une petite quantité de substance organique; en effet, la même quantité de carbonate de cadmium ne laisse pas volatiliser de cadmium métallique lorsqu'on chauffe d'abord faiblement et lorsqu'on élève ensuite peu à peu la température. Peut-être, en soumettant tout à coup l'oxyde de cadmium à une chaleur intense, se forme-t-il un sous-oxyde de cadmium qui se décompose ultérieurement en oxyde de cadmium et en cadmium métallique qui se volatilise.

Pour opérer la précipitation de l'oxyde de cadmium, on ne doit pas, au lieu de carbonate de potasse, employer le carbonate de soude; en effet, en employant ce dernier, on obtient un précipité qui ne peut être lavé que très difficilement. Le carbonate d'ammoniaque ne précipite pas l'oxyde de cadmium aussi complètement que le carbonate de potasse.

On peut déterminer l'oxyde de cadmium à l'état de sulfate de cadmium anhydre, en opérant comme pour la détermination de la magnésie à l'état de sulfate de magnésie (page 41). Le sulfate de cadmium peut supporter une température assez élevée sans se décomposer.

SÉPARATION DE L'OXYDE DE CADMIUM ET DES OXYDES DU NICKEL, DU COBALT, DU ZINC, DU FER, DU MANGANÈSE, DES OXYDES TERREUX ET DES OXYDES ALCALINS.

Pour séparer l'oxyde de cadmium des oxydes dont il a été question jusqu'ici, il est seulement nécessaire de rendre la dissolution acide au moyen d'un acide comme l'acide chlorhydrique par exemple, d'étendre d'une grande quantité d'eau la dissolution ainsi obtenue et de faire passer lentement dans la dissolution étendue un courant de gaz hydrogène sulfuré en continuant jusqu'à ce que la liqueur en soit complètement saturée et jusqu'à ce qu'elle sente fortement l'hydrogène sulfuré, bien que l'on n'y fasse plus passer le courant de gaz. Il se précipite du sulfure de cadmium qui, en présence d'un excès de gaz hydrogène sulfuré, est insoluble dans une dissolution acide étendue, tandis que les oxydes de nickel, de

cobalt, de zinc, de fer et de manganèse ne peuvent pas être précipités par le gaz hydrogène sulfuré dans des dissolutions acides, même lorsqu'elles sont étendues.

Si l'on veut séparer de cette manière l'oxyde de zinc de l'oxyde de cadmium, on doit ajouter à la dissolution une quantité d'acide plus grande qu'il n'est nécessaire lorsque ce sont les oxydes du nickel, du cobalt, du fer et du manganèse que l'on veut séparer de l'oxyde de cadmium; les deux derniers oxydes sont ceux qui exigent, pour rester en dissolution, la quantité d'acide libre la plus faible.

S'il existe dans la dissolution une très grande quantité d'acide libre, on doit avoir soin qu'elle contienne toujours de l'hydrogène sulfuré libre et que la liqueur filtrée sente nettement l'hydrogène sulfuré. On y arrive facilement lorsque l'acide libre est de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique ou un mélange de ces deux acides. Si l'acide libre est de l'acide nitrique, il est plus difficile d'opérer dans une dissolution très acide la précipitation par le gaz hydrogène sulfuré.

Comme, dans la plupart des cas, les dissolutions des oxydes terreux et alcalins ne sont pas non plus modifiées par le gaz hydrogène sulfuré, on peut facilement séparer ces oxydes de l'oxyde de cadmium au moyen de l'hydrogène sulfuré.

On doit filtrer le sulfure de cadmium qui est de couleur jaune sur un filtre pesé d'avance, et il faut, pour laver ce sulfure de cadmium, employer, non de l'eau pure, mais de l'eau à laquelle on a ajouté de petites quantités de dissolution d'hydrogène sulfuré et d'acide chlorhydrique. Si l'on n'observe pas cette précaution, l'eau de lavage passe légèrement trouble au travers du filtre. Après avoir ainsi lavé le sulfure de cadmium, on le dessèche à 100° jusqu'à ce que plusieurs pesées successives n'indiquent plus de changement de poids; après la dessiccation, le sulfure de cadmium paraît rouge-orangé. Du poids du sulfure de cadmium ainsi desséché, on déduit la quantité de l'oxyde ou du métal, suivant que la substance à analyser contenait le cadmium à l'état d'oxyde ou à l'état de métal.

On ne doit pas mélanger le sulfure de cadmium avec une petite quantité de soufre en poudre et calciner le mélange dans un courant de gaz hydrogène afin de déduire, comme pour les autres métaux, le poids du métal du poids du sulfure ainsi obtenu. Le sulfure de cadmium est trop volatil pour que la détermination puisse avoir lieu ainsi et même lorsqu'on ne chauffe qu'à une température très peu élevée, il se volatilise une quantité de sulfure de cadmium qui n'est pas peu considérable.

Lorsqu'on opère la précipitation de l'oxyde de cadmium par l'hydrogène sulfuré ainsi que cela a été indiqué, on doit avoir soin de s'assurer qu'il ne s'est pas précipité avec le sulfure de cadmium un excès de soufre qui pourrait augmenter le poids du sulfure de cadmium. Cette précipitation de soufre peut provenir de ce que, après la précipitation par le gaz hydrogène sulfuré, la dissolution est restée longtemps en contact avec l'air atmosphérique; par l'action de l'oxygène de l'air, l'hydrogène sulfuré en

dissolution dans l'eau se décompose et laisse déposer du soufre. Mais il peut aussi se produire une précipitation de soufre lorsque la liqueur dans laquelle on doit précipiter l'oxyde de cadmium contient en même temps du sesquioxyle de fer; par l'action de l'hydrogène sulfuré, le sesquioxyle de fer est réduit à l'état de protoxyde et reste dissous, tandis qu'il se sépare du soufre qui se précipite avec le sulfure de cadmium.

Lorsque, par suite, on n'est pas sûr de la pureté du sulfure de cadmium précipité, il vaut toujours mieux en opérer la dissolution et traiter cette dissolution par le carbonate de potasse pour en précipiter l'oxyde de cadmium. On enlève de l'entonnoir le filtre avec le sulfure de cadmium encore humide, on le met dans un verre, on y verse de l'acide chlorhydrique concentré et on laisse digérer le tout, en chauffant un peu, jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune odeur d'hydrogène sulfuré; on filtre ensuite la dissolution et on y précipite l'oxyde de cadmium.

Lorsqu'on a séparé ainsi l'oxyde de cadmium des autres substances, ces dernières se trouvent contenues dans la dissolution que l'on a séparée du sulfure de cadmium par filtration et dans laquelle on peut les déterminer; mais, avant d'opérer cette détermination, on doit maintenir la liqueur dans un endroit modérément chaud jusqu'à ce qu'elle ne sente plus l'hydrogène sulfuré. Si la dissolution contenait du sesquioxyle de fer, ce sesquioxyle de fer est transformé en protoxyde de fer, ainsi que cela a été observé précédemment; il faut le transformer de nouveau en sesquioxyle au moyen de l'acide nitrique, au moyen du gaz chlore ou au moyen du chlorate de potasse.

On peut aussi, dans une dissolution neutre ou ammoniacale, précipiter complètement l'oxyde de cadmium au moyen du sulfure d'ammonium; mais il est nécessaire de traiter ensuite par l'acide chlorhydrique le précipité ainsi formé et de précipiter de la dissolution l'oxyde de cadmium par le carbonate de potasse.

Comme l'oxyde de cadmium est complètement précipité de ses dissolutions par le carbonate de baryte à la température ordinaire, on pourrait au moyen de ce réactif, le séparer des oxydes du zinc, du nickel, du cobalt, du protoxyde de manganèse et des autres oxydes. Dans quelques cas cependant, on ne pourrait pas obtenir ainsi une séparation complète; en effet, quelques-uns de ces oxydes sont précipités en petite quantité par le carbonate de baryte, même à la température ordinaire.

XXIV. — PLOMB.

DOSAGE DU PLOMB ET DE L'OXYDE DE PLOMB.

Pour précipiter l'oxyde de plomb de ses dissolutions, on doit se servir de préférence d'acide oxalique et opérer la précipitation dans une dissolution aussi neutre que possible. Si, cependant, la dissolution contient des sels alcalins et surtout des sels ammoniacaux, une quantité assez considérable d'oxalate de plomb reste dissoute; on ne peut donc pas alors précipiter l'oxalate de plomb au moyen de l'acide oxalique. On lave l'oxalate de plomb précipité, on le dessèche et on le calcine légèrement dans un petit creuset de porcelaine que l'on a préalablement taré et que l'on a soin de tenir ouvert pendant la calcination; par la calcination, l'oxalate de plomb est transformé en oxyde de plomb dont on détermine le poids et dont on déduit la quantité de plomb métallique lorsque le plomb était contenu dans la combinaison à l'état de métal. On ne doit pas mettre obstacle à l'accès de l'air pendant la calcination; il ne faut donc pas fermer le creuset pendant cette calcination; car, sans cela, l'oxyde de plomb qui se produit, contiendrait du plomb métallique et serait de couleur grise. Il se forme d'abord du sous-oxyde de plomb qui, à une température élevée, se transforme en un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique; mais ce dernier, étant à un très grand état de division, s'oxyde facilement et se transforme en oxyde de plomb. Il ne faut pas chauffer à une température assez forte pour que l'oxyde de plomb puisse fondre; mais il ne faut employer qu'une température suffisante pour que l'oxyde de plomb s'agrége seulement et ne se volatilise pas. On favorise l'accès de l'air en plaçant pendant la calcination sur le bord du creuset une petite lame de fer ou de platine.

Si l'on incinère, en même temps que l'oxalate de plomb, comme on a l'habitude de le faire pour les autres précipités, le filtre sur lequel on a recueilli l'oxalate de plomb, le charbon provenant de la combustion du papier peut réduire une petite quantité d'oxyde de plomb. On doit donc enlever du filtre l'oxalate de plomb aussi bien que possible et opérer à part la combustion de ce filtre; avant de peser l'oxalate de plomb calciné, on y ajoute la cendre du filtre. On doit opérer de préférence la combustion du filtre dans le creuset de porcelaine dans lequel on opère la calcination de l'oxalate de plomb. Avant de calciner la cendre du filtre, on doit l'humecter avec une goutte d'acide nitrique, la chauffer d'abord légèrement et la calciner ensuite.

On doit observer les mêmes précautions pour calciner les autres précipités qui contiennent du plomb et on doit opérer de préférence leur calcination dans de petits creusets de porcelaine très minces.

On ne peut pas précipiter complètement l'oxyde de plomb par le carbonate de potasse ou par le carbonate de soude; un excès du précipitant

redissout une petite quantité du précipité. Mais on précipite plus complètement l'oxyde de plomb de ses dissolutions au moyen des dissolutions de bicarbonate de potasse ou de bicarbonate de soude; le précipité est du carbonate neutre de plomb qui, après avoir été lavé et desséché, peut être calciné dans un creuset de porcelaine jusqu'à ce qu'il ait perdu son acide carbonique et soit devenu jaune. On doit éviter également ici d'employer une chaleur assez intense pour que l'oxyde de plomb puisse être amené à fusion. Lorsqu'on a opéré la précipitation au moyen d'un excès de bicarbonate de soude, le précipité, même après avoir été lavé complètement, peut contenir une petite quantité de soude. Le carbonate d'ammoniaque est plus convenable que le bicarbonate de potasse ou le bicarbonate de soude pour opérer la précipitation de l'oxyde de plomb et on peut employer ici la dissolution du carbonate d'ammoniaque ordinaire qui contient une quantité suffisante de bicarbonate d'ammoniaque et peut être considéré comme un mélange de bicarbonate et de carbonate neutre d'ammoniaque. Après la précipitation, on laisse reposer le tout pendant quelque temps et on ne filtre pas avant que le précipité se soit complètement déposé et avant que la liqueur qui surnage le précipité se soit complètement éclaircie.

Si l'on veut déterminer l'oxyde de plomb à l'état de sulfate de plomb, on peut évaporer la dissolution à siccité, après y avoir ajouté de l'acide sulfurique, et calciner le résidu dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'on ait chassé l'excès d'acide sulfurique; on obtient ainsi du sulfate de plomb que l'on pèse; la calcination, pour laquelle on ne doit employer qu'une température rouge très peu intense, peut être opérée dans un creuset de platine lorsque le sulfate de plomb ne se trouve pas en présence de substances organiques. — On peut aussi, après avoir ajouté de l'acide sulfurique à la dissolution, additionner le tout d'alcool qui détermine la précipitation complète de l'oxyde de plomb à l'état de sulfate de plomb qui est insoluble dans l'alcool étendu. Après avoir précipité l'oxyde de plomb par l'acide sulfurique étendu, on additionne le tout d'environ un huitième de son volume d'alcool, parce que, de cette manière, le sulfate de plomb se dépose mieux et la liqueur qui le surnage s'éclaircit plus rapidement. On recueille le sulfate de plomb sur un filtre et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté un huitième de son volume d'alcool; on le calcine au rouge-sombre et on brûle à part le filtre, après en avoir séparé le précipité aussi bien qu'il est possible. On doit opérer la combustion du filtre dans un creuset de porcelaine ou dans un creuset de platine; après la combustion, on humecte la cendre avec de l'acide nitrique et un peu d'acide sulfurique, on dessèche le tout et on calcine la masse desséchée. On peut aussi ne pas calciner le sulfate de plomb, mais le dessécher seulement à 100° sur un filtre taré. — Si l'on est forcé de précipiter l'oxyde de plomb par l'acide sulfurique étendu sans ajouter d'alcool, on doit du moins ajouter un petit excès d'acide sulfurique étendu et laver le précipité avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'acide sulfurique, parce que le sulfate de plomb est

un peu plus soluble dans l'eau pure que dans l'eau qui contient une petite quantité d'acide sulfurique.

Lorsque l'oxyde de plomb est en combinaison avec l'acide nitrique ou avec l'acide acétique et lorsque la dissolution est concentrée, on peut, en traitant la dissolution par l'acide chlorhydrique concentré et en ajoutant une quantité considérable d'alcool, précipiter complètement l'oxyde de plomb à l'état de chlorure de plomb. Il est nécessaire d'ajouter une grande quantité d'alcool concentré; en effet, c'est seulement dans l'alcool concentré que le chlorure de plomb est complètement insoluble. On recueille le chlorure de plomb sur un filtre pesé d'avance et on le dessèche à 100°. On ne doit cependant précipiter ainsi l'oxyde de plomb que dans les cas dans lesquels on ne peut pas le séparer autrement.

Si une dissolution de nitrate de plomb ne contient ni acide sulfurique, ni oxyde alcalin, ni aucune partie constituante qui ne puisse pas être séparée de l'oxyde de plomb par la calcination, on n'a besoin que d'évaporer la dissolution à siccité et de calciner dans un petit creuset de porcelaine la masse desséchée pour obtenir de l'oxyde de plomb.

Il peut arriver que, dans le commencement de la calcination, la masse décrépité, ce qui pourrait déterminer une perte. On peut l'éviter en agitant avec soin la masse jusqu'à ce qu'elle soit complètement sèche et en la maintenant quelque temps à une température qui ne soit supérieure à 100° que de quelques degrés et en la soumettant seulement ensuite à l'action du rouge naissant.

Si l'oxyde de plomb est combiné avec des acides volatils et surtout si ces acides peuvent être séparés de la combinaison par l'action de l'acide nitrique, on traite par l'acide nitrique la combinaison préalablement desséchée, on évapore le tout à siccité et on calcine le résidu de la dessiccation de la manière indiquée.

Quelques acides volatils comme l'acide carbonique, se volatilisent complètement lorsqu'on calcine la combinaison qu'ils forment avec l'oxyde de plomb qui reste comme résidu à l'état d'oxyde de plomb pur.

Si l'oxyde de plomb est mélangé avec des acides organiques ou avec d'autres substances organiques, on obtient par la calcination un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Comme il est fréquemment nécessaire de déterminer avec beaucoup de soin dans ces combinaisons la quantité d'oxyde de plomb qui s'y trouve pour en déduire le poids atomique de la substance organique qui était combinée avec l'oxyde de plomb, nous devons exposer ici cette détermination avec détail. On pèse le composé d'oxyde de plomb sur un verre de montre taré que l'on doit choisir tel qu'il ne se brise pas par l'action de la chaleur, ou sur un tesson d'un ballon de verre mince, ou mieux dans un petit creuset de porcelaine d'un poids très peu considérable. On chauffe le tout au-dessus de la flamme d'une petite lampe jusqu'à ce que le composé d'oxyde de plomb commence à devenir incandescent et on laisse la chaleur s'amoinrir de manière que la combustion ne s'étende que lentement de la partie incandescente à

toute la masse. Sans cette précaution, la chaleur peut, pendant la combustion, s'élever suffisamment pour que la masse soit portée au rouge intense et pour qu'il se volatilise une petite quantité de plomb. Après que la combustion est terminée, on chauffe la masse jusqu'au rouge naissant afin qu'il ne reste aucune trace de charbon qui ne soit pas brûlée. Après le refroidissement, on pèse le résidu qui est un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Si on traite ce résidu par l'acide acétique étendu, l'oxyde de plomb se dissout d'abord et, lorsqu'on ajoute une plus grande quantité d'acide acétique, le plomb à l'état pulvérulent se réunit en une masse cohérente dont on peut facilement séparer par décantation la dissolution acétique. On lave la masse avec de l'eau que l'on sépare également par décantation, ce que la pesanteur considérable du plomb permet facilement d'exécuter. On continue le lavage jusqu'à ce que l'eau décantée ne devienne plus brune par l'action d'une dissolution d'hydrogène sulfuré, et on dessèche le plomb au bain-marie ou dans une étuve, puis on le pèse. En retranchant du poids du mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique obtenu précédemment le poids du plomb métallique, on obtient le poids de l'oxyde de plomb qui se trouvait dans le résidu. D'autre part, à 100 parties de plomb réduit, on ajoute 7,725 parties d'oxygène et on obtient ainsi la quantité d'oxyde de plomb qui correspond au plomb réduit; en additionnant ensemble les deux quantités d'oxyde de plomb obtenues séparément, on obtient la totalité de l'oxyde de plomb qui était contenue dans la combinaison à analyser. La différence entre le poids de la combinaison à analyser et le poids de l'oxyde de plomb obtenu donne le poids de la substance organique qui était combinée avec l'oxyde de plomb, pourvu que la combinaison à analyser fût complètement anhydre. Ce mode de détermination de l'oxyde de plomb dans les combinaisons de l'espèce indiquée pour lequel on n'a besoin d'employer que de petites quantités de substance, donne, lorsqu'on opère avec un peu de précaution, des résultats bien plus exacts que tout autre mode de détermination de l'oxyde de plomb dans les mêmes combinaisons, et il a, sur tous les autres modes, l'avantage que l'essai peut être exécuté en un espace de temps très court (Berzelius).

On peut, en modifiant légèrement ce mode d'opérer, obtenir immédiatement la totalité de l'oxyde de plomb contenu dans la combinaison à analyser. Pour y arriver, on mélange la combinaison à analyser avec deux ou trois fois son volume de poussière de sable quartzeux qui ne soit ni trop grosse, ni trop fine, que l'on purifie par lévigation et que l'on dessèche ensuite; on grille au-dessus d'une lampe le mélange placé sur un verre de montre ou dans un petit creuset de porcelaine que l'on tare exactement, en ayant soin, pendant la calcination, d'agiter continuellement avec un tube de verre, et on continue le grillage jusqu'à ce que le tout soit transformé en une poudre d'un jaune pur et jusqu'à ce que le résidu, maintenu à la température à laquelle a été opéré le grillage, ne produise plus d'étincelle lorsqu'on l'agite. La différence de poids que l'on trouve après le refroidissement, donne immédiatement le poids de la substance orga-

rique contenue dans la combinaison. Par suite du mélange de la substance à analyser avec la poudre de quartz, la combustion s'opère plus lentement et plus uniformément. La masse ne devient jamais incandescente ; elle ne s'agrége pas, ne se boursofle pas ; en outre, les nombreux interstices qu'elle présente et le soin que l'on a d'agiter le mélange permettent à l'air de pénétrer plus facilement jusqu'aux parcelles les plus ténues de la substance, en sorte que la combustion s'opère d'une manière plus facile et plus complète. Pour s'assurer que l'oxydation est complète, on pèse le résidu de la calcination, on le traite par l'acide acétique étendu et on sépare complètement au moyen de l'eau l'acétate de plomb qui s'est produit. On traite le résidu par l'acide nitrique pour s'assurer que, outre le quartz, ce résidu ne contient pas de plomb ; si la combustion a été opérée d'une manière convenable, l'acide nitrique ne doit pas dissoudre une quantité pondérable de plomb. (Brunner.)

On peut aussi, sans ajouter du sable quartzeux, transformer complètement en oxyde de plomb la combinaison à analyser en la chauffant d'abord à une température peu élevée dans un creuset de porcelaine fermé jusqu'à ce que la substance organique soit complètement carbonisée ; on enlève ensuite le couvercle du creuset et on agite avec un fil de fer. La masse devient incandescente et il se produit un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique qui peut contenir encore quelquefois une petite quantité de charbon dont la combustion n'ait pas été opérée. Après avoir enlevé le creuset du feu, on y projette un peu de nitrate d'ammoniaqué, on remet le couvercle sur le creuset et on le calcine avec précaution jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune vapeur d'acide hyponitrique. Tout le plomb est transformé ainsi en oxyde de plomb (Dulk.). On doit avoir soin, dans ce cas, qu'il ne se produise pas de soubresaut qui pourrait déterminer une perte.

Si l'oxyde de plomb est combiné avec une substance organique qui soit volatile lorsqu'elle est libre ou qui puisse être transformée par l'action de l'acide sulfurique en substances volatiles, on peut facilement déterminer dans la combinaison l'oxyde de plomb en traitant cette combinaison par l'acide sulfurique et en chauffant le tout jusqu'à ce que la substance organique et l'excès d'acide sulfurique se soient volatilisés ; on obtient ainsi du sulfate de plomb et on déduit du poids de ce sulfate de plomb la quantité d'oxyde de plomb.

On précipite très souvent l'oxyde de plomb de ses dissolutions au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de plomb, surtout lorsqu'on veut le séparer des autres bases. La précipitation de l'oxyde de plomb à l'état de sulfure de plomb peut être opérée dans des dissolutions neutres ainsi que dans des dissolutions acides ; on est cependant plus certain que la précipitation est complète lorsqu'on opère dans des dissolutions neutres. Lorsqu'on précipite l'oxyde de plomb au moyen du gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution très acide, il peut arriver qu'il reste une petite quantité d'oxyde de plomb en dissolution, surtout si l'acide libre est un

acide énergique comme l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. On doit étendre la dissolution d'une très grande quantité d'eau et la saturer aussi bien que possible d'hydrogène sulfuré de manière que la liqueur sente fortement l'odeur de ce gaz; si la quantité de l'acide énergique libre est très considérable, on doit saturer approximativement la dissolution par un oxyde alcalin (l'ammoniaque doit être employée de préférence) avant de faire passer le gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution.

Il arrive souvent que, lorsqu'il n'est encore passé dans la dissolution qu'un petit nombre de bulles de gaz hydrogène sulfuré, on obtient un précipité qui n'est pas noir, mais qui est rouge-brun; cette circonstance se présente surtout lorsque la dissolution contient de l'acide chlorhydrique ou du sesquioxyle de fer; mais le précipité devient immédiatement noir lorsqu'on fait passer dans la liqueur une plus grande quantité de gaz hydrogène sulfuré.

Si, par suite de la présence d'un sel de plomb insoluble comme le sulfate de plomb ou le chlorure de plomb par exemple, la liqueur dans laquelle on précipite l'oxyde de plomb à l'état de sulfure de plomb est trouble, on ne réussit pas ou on ne réussit qu'incomplètement à y transformer l'oxyde de plomb en sulfure de plomb, en faisant passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution acide. Mais la précipitation s'opère immédiatement et complètement lorsqu'on sature la dissolution (on peut même la sursaturer légèrement) par un oxyde alcalin, de préférence par l'ammoniaque, et lorsqu'on ajoute ensuite du sulfure d'ammonium.

En effet, dans les dissolutions neutres ou alcalines, l'oxyde de plomb est complètement précipité par le sulfure d'ammonium à l'état de sulfure de plomb. En outre, tous les sels de plomb insolubles ou peu solubles sont complètement transformés en sulfure de plomb par le sulfure d'ammonium.

Ordinairement, on recueille sur un filtre taré le sulfure de plomb, surtout lorsqu'il a été obtenu au moyen du gaz hydrogène sulfuré, et on le dessèche à 100° pour déduire de son poids celui de l'oxyde de plomb ou celui du plomb. On n'obtient cependant pas de cette manière des résultats exacts. Plus le sulfure de plomb précipité est exposé longtemps à une température de 100°, plus il augmente de poids au contact de l'air en s'oxydant, et cette augmentation de poids peut s'élever à plusieurs centièmes, lorsque la dessiccation a duré quelque temps. Cette oxydation du sulfure de plomb au contact de l'air ne peut pas être empêchée, même en lavant ce sulfure sur le filtre avec de l'alcool concentré.

La détermination du plomb à l'état de sulfure de plomb en le desséchant à 100° et en le pesant ne peut point du tout avoir lieu lorsque le sulfure de plomb est mélangé avec du soufre; ce qui arrive lorsque, outre l'oxyde de plomb, la dissolution contient du sesquioxyle de fer ou lorsque l'oxyde de plomb a été précipité dans une dissolution neutre ou alcaline au moyen d'un sulfure d'ammonium qui soit jaune foncé.

Dans ce cas, on transformait autrefois le sulfure de plomb en sulfate de

plomb. Pour y arriver, on desséchait le sulfure de plomb et on le mettait dans une capsule de porcelaine ou de platine avec le filtre qui devait être aussi petit que possible ; on y versait avec précaution de l'acide nitrique assez concentré que l'on ajoutait peu à peu pour éviter que l'action fût trop vive ; on additionnait le tout de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et on chauffait jusqu'à ce qu'il ne se produisit plus aucune vapeur acide ; on calcinaient ensuite légèrement le sulfate de plomb obtenu. S'il devenait ainsi noirâtre, ce qui provenait de ce que la matière organique du filtre n'était pas complètement détruite, on devait ajouter encore une petite quantité d'acide nitrique et d'acide sulfurique, chauffer de nouveau jusqu'à ce qu'il ne se produisit plus de vapeurs acides et calciner le résidu. Si on traitait d'abord le sulfure de plomb par l'acide nitrique étendu, il pourrait, par suite de l'oxydation qui aurait lieu, se séparer une quantité plus ou moins grande de soufre qui se volatiliserait cependant lorsqu'on calcinerait le sulfate de plomb. — On transformait aussi quelquefois le sulfure de plomb en chlorure de plomb en le faisant chauffer avec de l'acide chlorhydrique concentré et on transformait ensuite ce chlorure de plomb en sulfate de plomb en le faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré. Dans ce mode d'opérer, il ne se sépare pas de soufre ; mais, pour empêcher que le papier du filtre ne pût donner naissance par l'action de l'acide sulfurique à une trop grande quantité de charbon, on devait, avant d'ajouter l'acide sulfurique, traiter la masse par une petite quantité d'acide nitrique.

Cette transformation du sulfure de plomb en sulfate de plomb qui exige beaucoup de temps, n'est cependant pas nécessaire ; on peut déterminer le sulfure de plomb à l'état de sulfure, en le desséchant, en opérant à part la combustion du filtre, en ajoutant au sulfure desséché la cendre du filtre, en mélangeant le tout avec un peu de soufre en poudre et en calcinant le mélange au rouge dans un courant de gaz hydrogène au moyen de l'appareil représenté page 178. Lorsque deux traitements successifs ont présenté le même poids, on peut être sûr qu'on a obtenu la quantité exacte de sulfure de plomb et on peut en déduire avec certitude celle de l'oxyde de plomb. Dans une atmosphère de gaz hydrogène, il ne se volatilise pas de sulfure de plomb au rouge. Si l'on emploie seulement une température rouge faible, on obtient un sulfure de plomb qui contient une quantité de soufre plus grande que celle qui correspond au sulfure de plomb qui a pour composition PbS . Le sulfure de plomb obtenu doit être entièrement cristallin.

Si on ne veut pas se servir de l'appareil indiqué et si on considère, comme d'un emploi trop compliqué, le dégagement du gaz hydrogène au moyen d'un appareil à dégagement quelconque, on doit transformer le sulfure de plomb en sulfate de plomb de la manière indiquée précédemment ou le réduire au moyen du cyanure de potassium en opérant comme cela sera indiqué plus loin.

On a proposé de précipiter l'oxyde de plomb à l'état de chromate de plomb pour arriver à le déterminer avec certitude. L'oxyde de plomb

peut être complètement précipité de ses dissolutions neutres par le chromate neutre de potasse. Mais lorsque la dissolution contient de l'acide libre, il faut ajouter de l'acétate de soude ; la précipitation du plomb par le chromate de potasse s'opère ensuite très bien en présence de l'acide acétique. On dessèche le chromate de plomb à 100° et on le pèse. Ce n'est que dans un petit nombre de cas que ce mode de précipitation de l'oxyde de plomb peut être avantageux. Il n'a aucun avantage sur les autres méthodes et présente cet inconvénient que, si l'on veut, pour contrôler les résultats, déterminer, au moyen du cyanure de potassium par exemple, la quantité de plomb contenue dans le chromate de plomb, on ne peut le faire qu'avec difficulté.

Dans beaucoup de combinaisons du plomb, on peut en effet déterminer très facilement avec exactitude la quantité du plomb métallique par une pesée directe. Pour y arriver, on fait fondre la combinaison plombifère avec du cyanure de potassium dans un petit creuset de porcelaine muni d'une bonne couverture comme ceux que fabrique la manufacture royale de Berlin. On peut employer pour cet essai le cyanure de potassium du commerce contenant du cyanate de potasse. Si l'on fait fondre au moyen d'une petite lampe, dans un creuset couvert, l'oxyde de plomb, le sulfate de plomb ou le phosphate de plomb, avec un excès (environ un poids quintuple) de cyanure de potassium, la totalité du plomb est réduite à l'état métallique et on peut l'obtenir en lavant la masse fondue avec de l'eau qui ne laisse comme résidu insoluble que les grains de plomb. On décante aussi rapidement que possible la dissolution pour la séparer du plomb métallique et on lave ce dernier d'abord avec de l'eau, puis avec de l'alcool étendu, et enfin avec un peu d'alcool concentré ; on le dessèche ensuite et on en détermine le poids. En réduisant l'oxyde de plomb de cette manière, on obtient ordinairement le plomb réduit en un seul globule et une très petite quantité seulement à l'état pulvérulent. Si c'est le sulfate de plomb dont on opère la réduction, on obtient ordinairement le plomb, en partie sous la forme de petits globules, en partie sous la forme d'une poudre noire qui ne contient aucune trace de sulfure de plomb ; il se forme, dans ce cas, une très petite quantité seulement de rhodanure de potassium. Dans les deux cas, on obtient la quantité exacte du plomb. Mais si, après avoir traité par l'eau la masse fondue, on laisse pendant quelque temps la dissolution en contact avec le plomb à l'état métallique, il peut se dissoudre des traces de plomb. Lorsqu'on opère sur du phosphate de plomb, la totalité du plomb est aussi réduite par la fusion avec le cyanure de potassium à l'état de plomb métallique sous forme de plusieurs granules, mais l'acide phosphorique n'est pas modifié. — Si l'on fait fondre au contraire le sulfure de plomb avec du cyanure de potassium, la transformation ne s'opère qu'incomplètement et la plus grande partie seulement du sulfure de plomb est transformée en plomb métallique. On obtient ainsi, d'une part, des grains de plomb métallique qui ne contiennent pas de soufre ; mais on obtient en même temps une poudre noire qui, traitée

par l'acide chlorhydrique, donne une faible odeur de gaz hydrogène sulfuré; il se produit, dans ce cas, du rhodanure de potassium. Si, par suite, on veut déterminer au moyen du cyanure de potassium dans le sulfure de plomb la quantité de plomb qui y est contenue, il faut, pour y arriver, le faire fondre plusieurs fois avec du cyanure de potassium; mais il vaut mieux alors le transformer d'abord en sulfate de plomb de la manière qui a été indiquée page 225 et traiter ce sulfate par le cyanure de potassium.

Lorsqu'on opère ainsi la réduction des sels de plomb en les faisant fondre avec du cyanure de potassium, il arrive souvent que la couverte du creuset de porcelaine employé est assez fortement attaquée. Il se détache par fusion de la masse du creuset de petites parcelles que l'on ne peut plus séparer complètement des grains de plomb. On peut cependant obtenir encore dans ce cas de bons résultats, en opérant de la manière suivante: On pèse avant l'expérience le petit creuset de porcelaine que l'on doit employer et on y opère ensuite au moyen du cyanure de potassium la réduction d'une quantité déterminée de la combinaison de plomb à analyser. Après avoir laissé refroidir la masse fondue, on la traite par l'eau, on verse la dissolution sur un petit filtre taré sur lequel on recueille aussi les grains de plomb, ainsi que les petites parcelles du creuset, et on lave le tout. Après avoir lavé le creuset, on y place le filtre et son contenu, on dessèche le tout et on pèse.

On peut précipiter complètement l'oxyde de plomb contenu dans une dissolution à l'état d'oxyde puce de plomb PbO^2 , en ajoutant à cette dissolution un oxyde alcalin, en la faisant chauffer et en faisant passer du gaz chlore dans la dissolution maintenue chaude. Cette méthode de détermination de l'oxyde de plomb a été recommandée par *Rivot*, *Beudant* et *Daguin*, comme devant être surtout employée pour séparer l'oxyde de plomb des autres oxydes qui ne passent pas à un degré supérieur d'oxydation par l'action du gaz chlore.

On peut, en effet, précipiter complètement l'oxyde de plomb au moyen du gaz chlore à l'état d'oxyde puce de plomb, en opérant de la manière suivante: Si la dissolution contient de l'acide libre, on la sature par le carbonate de soude; on ajoute de l'acétate de soude à la dissolution ainsi saturée et on y fait passer du gaz chlore, en ayant soin de la maintenir chaude. L'opération peut être faite dans le vase même dans lequel la dissolution est contenue. Pour cela, on place ce vase sur un petit bain de sable que l'on chauffe modérément au moyen d'une petite lampe. On peut même chauffer jusqu'à l'ébullition, ce qui favorise la production de l'oxyde puce de plomb; cependant la transformation en oxyde puce de plomb s'opère complètement aussi à une température plus basse; mais elle exige alors plus de temps. On recueille l'oxyde puce de plomb sur un filtre taré, on le lave, on le dessèche à 100° et on le pèse. Mais une portion de ce peroxyde adhère si fortement aux parois du vase, qu'on ne peut l'enlever par aucun moyen mécanique. Il faut l'humecter avec quel-

ques gouttes d'acide chlorhydrique qui, surtout si on chauffe légèrement, transforme facilement cette petite quantité d'oxyde puce de plomb en chlorure de plomb, en donnant en même temps naissance à un dégagement de chlore; on lave le vase pour enlever le chlorure de plomb qui a ainsi pris naissance; on évapore l'eau de lavage jusqu'à siccité dans un petit creuset de porcelaine, on pèse le résidu qui est formé de chlorure de plomb et on détermine par le calcul la quantité d'oxyde puce de plomb correspondante. On peut aussi, après avoir complètement enlevé le chlorure de plomb contenu dans le vase de verre et l'avoir transvasé dans le petit creuset, y ajouter un peu d'acide sulfurique, évaporer jusqu'à siccité et calciner le résidu de la dessiccation qui est du sulfate de plomb. Du poids du sulfate de plomb obtenu, on déduit par le calcul la quantité équivalente d'oxyde puce de plomb.

La transformation de l'oxyde de plomb en oxyde puce de plomb au moyen du gaz chlore en ajoutant de l'acétate de soude et en chauffant s'opère complètement même lorsque l'oxyde de plomb n'est pas complètement dissous dans la liqueur et même lorsqu'il n'y est qu'en suspension à l'état de sulfate de plomb.

La quantité d'oxyde puce de plomb n'indique cependant qu'approximativement la quantité d'oxyde de plomb que l'on veut déterminer. Quelles que soient les précautions avec lesquelles on opère, on ne peut pas éviter que le peroxyde obtenu ne contienne une très petite quantité de chlorure de plomb ou de sulfate de plomb s'il y avait de l'acide sulfurique dans la liqueur. Mais cette méthode de détermination de l'oxyde de plomb ne doit nullement être employée lorsque la dissolution contient encore d'autres oxydes métalliques que l'on doit séparer de l'oxyde de plomb, même lorsque ces oxydes ne peuvent pas être transformés en peroxydes insolubles par l'action prolongée du gaz chlore. L'oxyde puce de plomb, à mesure qu'il se forme, se combine avec des quantités plus ou moins grandes de ces oxydes; néanmoins, le précipité qui se forme, bien qu'il contienne une certaine quantité d'oxydes étrangers, conserve la couleur puce caractéristique du peroxyde de plomb.

DOSAGE DES DEGRÉS SUPÉRIEURS D'OXYDATION DU PLOMB.

Pour opérer la détermination des degrés supérieurs d'oxydation du plomb, on peut les calciner et les transformer ainsi en oxyde de plomb. Si la substance dans laquelle ils se trouvent ne peut pas être calcinée sans inconvénient, on doit la faire chauffer pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique qui transforme les degrés supérieurs d'oxydation du plomb en chlorure de plomb, en donnant naissance à un dégagement de chlore; on peut ensuite dissoudre le chlorure de plomb, en le traitant par une grande quantité d'eau. — En déterminant par les procédés volumétriques la quantité de chlore qui s'est dégagée par l'action de l'acide chlorhydrique, on peut en déduire la quantité d'oxygène que con-

tenait le degré supérieur d'oxydation du plomb à déterminer, ainsi que cela a été expliqué pour les degrés supérieurs d'oxydation du manganèse.

SÉPARATION DE L'OXYDE DE PLOMB.

Séparation de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de cadmium.

Le meilleur moyen de séparer l'oxyde de plomb de l'oxyde de cadmium est de transformer les deux oxydes en sulfates en ajoutant un petit excès d'acide sulfurique étendu à la dissolution qui les contient; le sulfate de cadmium reste dissous, tandis que le sulfate de plomb se précipite. On lave ce sulfate de plomb; mais comme le sulfate de plomb n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau, on ne doit employer qu'une petite quantité d'eau pour opérer ce lavage; après avoir ainsi lavé le sulfate de plomb, on le dessèche et on le calcine; avant la calcination, on opère la combustion du filtre sur le couvercle du creuset dans lequel on doit opérer la calcination du sulfate de plomb. Dans la dissolution qui contient le sulfate de cadmium, on précipite l'oxyde de cadmium par le carbonate de potasse ou par le gaz hydrogène sulfuré. — Cette méthode ne donne cependant pas des résultats excessivement exacts, parce que le sulfate de plomb n'est pas complètement insoluble dans l'eau.

On opère la séparation exacte de l'oxyde de cadmium et de l'oxyde de plomb, lorsque, après avoir précipité l'oxyde de plomb au moyen de l'acide sulfurique étendu, on ajoute un peu d'alcool qui détermine la précipitation complète du sulfate de plomb. Cependant la quantité d'alcool que l'on ajoute ne doit pas être trop grande, parce que, sans cela, le sulfate de cadmium qui est insoluble dans l'alcool concentré, pourrait être précipité partiellement. On doit ajouter à la dissolution seulement un sixième ou un huitième de son volume d'alcool concentré et opérer comme il a été indiqué pour la séparation de la magnésie et de la chaux par l'acide sulfurique et l'alcool (page 50). La séparation du sulfate de plomb s'opère mieux et la filtration en est plus facile lorsqu'on opère sur une dissolution qui contient de l'alcool. Après que le sulfate de plomb s'est entièrement déposé, on laisse le tout en contact pendant plusieurs heures avant de filtrer. On lave ensuite le précipité avec de l'alcool étendu.

Lorsqu'on ajoute de l'acétate de soude à une dissolution de cadmium qui est neutre, ou que l'on a neutralisée par le carbonate de soude si elle était acide, lorsqu'on chauffe ensuite le tout et lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlore dans la liqueur maintenue chaude, il ne s'y produit aucune modification. Malgré cela, on ne peut séparer ainsi l'oxyde de plomb de l'oxyde de cadmium; l'oxyde puce de plomb qui se sépare contient une très grande quantité d'oxyde de cadmium.

Comme l'oxyde de plomb n'est pas précipité de ses dissolutions par le carbonate de baryte à la température ordinaire, tandis que l'oxyde de

cadmium est précipité par le même réactif, on peut, en s'appuyant sur cette propriété, opérer la séparation des deux oxydes.

D'après *Fresenius* et *Haidlen*, on peut opérer la séparation des deux oxydes en ajoutant à la dissolution un excès de cyanure de potassium et en soumettant le tout à l'action de la chaleur. Tout le plomb se sépare tandis que le cadmium reste tout entier en dissolution dans la liqueur à l'état de cyanure double de cadmium et de potassium. On peut, dans cette dissolution, précipiter le cadmium, soit en traitant par le gaz hydrogène sulfuré, soit en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique et en précipitant l'oxyde de cadmium par une dissolution de carbonate de potasse. Comme le précipité plombique contient toujours de la potasse, on le dissout dans l'acide nitrique et on précipite l'oxyde de plomb par l'oxalate ou le carbonate d'ammoniaque.

Séparation de l'oxyde de plomb, des oxydes du nickel, du cobalt, du zinc, du fer, du manganèse, des oxydes terreux et des oxydes alcalins.

Comme l'oxyde de plomb peut être précipité au moyen d'un courant de gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution préalablement rendue acide, c'est sur cette propriété que s'appuie la méthode la meilleure et la plus ordinaire pour le séparer des oxydes dont il a été question jusqu'ici ; en effet, à l'exception de l'oxyde de cadmium, aucun de ces oxydes ne peut être précipité par le gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution acide. Si la dissolution qui contient les oxydes est neutre, on doit, pour la rendre acide, y ajouter de l'acide nitrique, mais non de l'acide chlorhydrique, parce que cet acide pourrait produire un précipité si la dissolution de plomb à laquelle on l'ajoute n'était pas très étendue. On étend d'eau la dissolution acide et on y fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré qui ne soit pas trop vif, en ayant soin de continuer à faire passer le gaz jusqu'à ce que la dissolution en soit complètement saturée.

On lave le sulfure de plomb précipité avec de l'eau à laquelle on a ajouté une très petite quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré et on le dessèche. Après la dessiccation, on mélange le résidu avec du soufre et on y détermine la quantité de sulfure de plomb par la calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène, en opérant comme il a été indiqué page 225.

Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de plomb, on chasse l'excès d'hydrogène sulfuré en la chauffant et on sépare les autres substances, à moins que l'on ne préfère saturer par l'ammoniaque et précipiter ces substances à l'état de sulfures au moyen du sulfure d'ammonium, ce que l'on doit conseiller dans beaucoup de cas. — Si, dans la combinaison à analyser, l'oxyde de plomb se trouvait en présence du sesquioxyde de fer, ce dernier est transformé en protoxyde de fer par l'action du gaz hydrogène sulfuré. Si l'oxyde de plomb se trouvait en présence de l'oxyde de zinc, on doit, avant de précipiter l'oxyde de plomb par le gaz hydrogène

sulfuré, ajouter à la dissolution, pour la rendre acide, une quantité d'acide nitrique qui ne soit pas trop faible, afin d'éviter une précipitation partielle du zinc à l'état de sulfure.

On peut encore séparer l'oxyde de plomb de la plupart des oxydes indiqués, en traitant la dissolution par l'acide sulfurique, en y ajoutant de l'alcool et en précipitant ainsi l'oxyde de plomb. Les sulfates des autres oxydes restent dissous dans l'eau, pourvu que la quantité d'alcool ajoutée n'ait pas été trop considérable. On opère, dans ce cas, entièrement comme pour la séparation de l'oxyde de cadmium et de l'oxyde de plomb (page 229) ou plutôt comme pour la séparation de la magnésie et de la chaux au moyen de l'acide sulfurique étendu et de l'alcool (page 50). On doit surtout employer cette méthode pour séparer l'oxyde de plomb de l'oxyde de zinc; en effet, la séparation de ces deux oxydes au moyen d'une dissolution d'hydrogène sulfuré présente des difficultés.

On peut aussi séparer l'oxyde de plomb de la plupart des oxydes indiqués, en traitant par l'acide chlorhydrique la dissolution qui les contient et en transformant ainsi en chlorures tous les oxydes contenus dans la dissolution; on sépare ensuite au moyen de l'alcool concentré le chlorure de plomb des autres chlorures qui sont presque tous solubles dans l'alcool. On évapore la dissolution pour en séparer l'alcool; les chlorures se dissolvent dans l'eau et peuvent être séparés de la dissolution à l'état d'oxydes. Dans beaucoup de cas, on ne peut pas opérer la précipitation de ces oxydes par la méthode ordinaire, parce que l'alcool, en réagissant sur les chlorures, a donné naissance à des combinaisons organiques dont la présence peut empêcher en partie la précipitation de ces oxydes par les oxydes alcalins. Au moyen du sulfure d'ammonium, au contraire, ces oxydes sont complètement précipités à l'état de sulfures.

Comme plusieurs bases faibles telles que le sesquioxyde de fer, l'alumine, etc., sont précipitées complètement de leurs dissolutions par le carbonate de baryte à la température ordinaire, on peut employer ce réactif pour les séparer de l'oxyde de plomb.

Quoique la plupart des oxydes indiqués et notamment l'oxyde de zinc, ne puissent pas être oxydés par l'action du chlore, même après addition d'acétate de soude, et être transformés ainsi en peroxydes, ainsi que cela a lieu au contraire pour l'oxyde de plomb, la séparation de ces oxydes et de l'oxyde de plomb ne peut pas plus que celle de l'oxyde de cadmium et de l'oxyde de plomb (page 229) être opérée au moyen du gaz chlore. L'oxyde puce de plomb qui se précipite contient de l'oxyde de zinc, bien que, cependant, la quantité d'oxyde de zinc soit incomparablement plus faible que la quantité d'oxyde de cadmium qu'il contient lorsqu'on essaye de séparer l'oxyde de plomb de l'oxyde de cadmium au moyen du gaz chlore.

Si l'on essaye de séparer au moyen de l'hydrate de potasse l'oxyde de plomb des oxydes du nickel, du cobalt, du fer et des autres métaux qui ne peuvent pas être dissous, même avec l'aide de la chaleur, dans une dissolution d'hydrate de potasse, on obtient des résultats inexacts: en

effet, même en faisant bouillir à plusieurs reprises ces oxydes avec une dissolution concentrée d'hydrate de potasse, on ne peut pas en séparer tout l'oxyde de plomb. Si, notamment, on fait bouillir à plusieurs reprises avec une dissolution d'hydrate de potasse un mélange d'oxyde de plomb et de sesquioxyde de fer, le sesquioxyde de fer qui reste comme résidu retient toujours des quantités considérables d'oxyde de plomb.

XXV. — BISMUTH.

DOSAGE DU BISMUTH ET DE L'OXYDE DE BISMUTH.

Le réactif que l'on emploie le plus ordinairement pour précipiter l'oxyde de bismuth dans une dissolution, est le carbonate d'ammoniaque qui, lorsqu'on en ajoute un excès à la dissolution, précipite assez complètement l'oxyde de bismuth : la précipitation de l'oxyde de bismuth au moyen du carbonate d'ammoniaque peut être opérée dans une dissolution qui soit acide et qui, par suite, soit claire, bien qu'étendue, aussi bien que dans une dissolution qui soit devenue laiteuse par une addition suffisante d'eau. Le carbonate d'ammoniaque dissout d'abord de l'oxyde de bismuth : mais si on laisse reposer le tout pendant quelques heures dans un endroit chaud, tout l'oxyde de bismuth se sépare et, si on filtre, il ne reste dans la liqueur filtrée que des traces impondérables d'oxyde de bismuth.

On lave le précipité, on le dessèche et on le calcine dans un creuset de porcelaine jusqu'au rouge sombre, en ayant soin de ne pas élever la température jusqu'à la fusion de l'oxyde : l'oxyde de bismuth perd sa couleur blanche et devient jaune. On enlève le précipité du filtre aussi bien que possible et on incinère le filtre à part : on humecte la cendre du filtre avec une goutte d'acide nitrique et, après avoir desséché le tout, on calcine.

Les dissolutions de carbonate de potasse et d'hydrate de potasse précipitent l'oxyde de bismuth aussi complètement que le carbonate d'ammoniaque ; mais le précipité qu'ils produisent, contient toujours des traces de potasse, quelque soin qu'on apporte à en opérer le lavage. Le carbonate de soude, au contraire ; ne précipite pas l'oxyde de bismuth aussi complètement que le carbonate d'ammoniaque et le carbonate de potasse.

Pour pouvoir déterminer la quantité d'oxyde de bismuth contenue dans la dissolution en y précipitant l'oxyde de bismuth par le carbonate d'ammoniaque, il faut que la dissolution ne contienne pas d'acide chlorhydrique. S'il n'en est pas ainsi, le bismuth est bien précipité en totalité ; mais le précipité contient alors du chlorure basique de bismuth qui ne peut pas être complètement décomposé par un excès du précipitant,

même lorsqu'on a employé du carbonate de potasse : ce n'est qu'en chauffant pendant quelque temps et en faisant même bouillir la liqueur avec une dissolution d'hydrate de potasse que l'on peut séparer de l'oxyde de bismuth les dernières traces de chlore. Si, après avoir desséché l'oxyde de bismuth obtenu par précipitation et contenant du chlore, on le chauffe, en élevant même la température jusqu'à proximité du rouge, il se sublime du chlorure de bismuth et il reste comme résidu de l'oxyde de bismuth ; mais cet oxyde de bismuth contient encore du chlorure de bismuth. Dans une analyse quantitative, on doit, par suite, dissoudre le bismuth, l'oxyde de bismuth ou les alliages de bismuth à analyser, dans l'acide nitrique et non dans l'eau régale, pour pouvoir ensuite précipiter dans la dissolution l'oxyde de bismuth au moyen du carbonate d'ammoniaque.

On peut opérer bien plus exactement la détermination du bismuth en le précipitant à l'état de chlorure basique de bismuth (combinaison de chlorure de bismuth et d'oxyde de bismuth, $\text{Bi}^2\text{Cl}^6 + 2 \text{Bi}^2\text{O}^3$). Le chlorure basique de bismuth est complètement insoluble et on peut, dans une dissolution, précipiter l'oxyde de bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth si complètement qu'on ne peut plus, dans la liqueur filtrée, découvrir la moindre trace d'oxyde de bismuth. Dans tous les cas, l'oxyde de bismuth est précipité ainsi plus complètement qu'au moyen du carbonate d'ammoniaque.

Pour opérer de cette manière la séparation de l'oxyde de bismuth, il faut seulement ajouter un peu d'acide chlorhydrique à la dissolution de l'oxyde de bismuth dans l'acide nitrique et étendre le tout d'une très grande quantité d'eau. Plus la quantité d'acide libre contenue dans la dissolution est considérable, plus est grande la quantité d'eau que l'on doit ajouter pour séparer le bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth. On ne peut pas, par suite, déterminer d'avance la quantité d'eau à ajouter. Il faut laisser le précipité se déposer complètement, décanter une portion de la liqueur claire et y ajouter une nouvelle quantité d'eau. Si la liqueur se trouble ainsi de nouveau, cela indique que l'on n'avait pas employé une quantité suffisante d'eau.

Si, par conséquent, on veut éviter de se trouver dans la nécessité d'ajouter une trop grande quantité d'eau, on ne doit pas employer une trop grande quantité d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique ou d'eau régale pour dissoudre la combinaison de bismuth à analyser. Si la dissolution de bismuth est trop étendue, ce qui, lorsque, en outre, elle n'est pas trouble, ne peut provenir que de ce qu'elle contient une très grande quantité d'acide libre, on doit la concentrer en l'évaporant avec soin et séparer par l'action de la chaleur la plus grande partie de l'acide libre. Si l'acide libre est seulement de l'acide nitrique, on n'a pas à craindre qu'il s'opère aucune perte. Mais si la dissolution contient de l'acide chlorhydrique ou de l'eau régale, il peut en même temps que l'acide libre se volatiliser aussi du chlorure de bismuth.

Si une dissolution d'oxyde de bismuth contient une très grande quantité

d'acide libre, soit qu'elle contienne de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique, ou ces deux acides en même temps, il faut souvent y ajouter une quantité d'eau excessivement grande pour y précipiter l'oxyde de bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth. On peut bien, dans ce cas, chasser par évaporation la plus grande partie de l'acide libre, ce que l'on peut effectuer sans qu'il se produise presque aucune perte, même en présence d'une grande quantité d'acide chlorhydrique; en effet, le chlorure de bismuth ne commence à se volatiliser que lorsque la plus grande partie de l'acide chlorhydrique s'est volatilisée; mais il est plus simple et plus sûr d'ajouter à la dissolution acide une quantité d'hydrate de potasse ou d'ammoniaque suffisante pour que cette dissolution ne soit plus que très faiblement acide; on l'étend ensuite de la quantité d'eau convenable. La quantité d'eau nécessaire pour déterminer la précipitation du chlorure basique de bismuth est alors bien moindre, et cependant la séparation de l'oxyde de bismuth n'est pas moins complète.

Si une dissolution de l'oxyde de bismuth dans l'acide nitrique contient une grande quantité d'acide nitrique libre, la quantité d'eau nécessaire pour en précipiter le bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth est bien moindre lorsque, au lieu d'acide chlorhydrique, on ajoute à la dissolution nitrique la dissolution d'un chlorure alcalin, de chlorure de sodium, par exemple. Dans tous les cas, si la quantité d'acide nitrique libre contenue dans la dissolution est très considérable, on doit y ajouter de l'oxyde alcalin jusqu'à ce qu'elle ne soit plus que faiblement acide et la traiter seulement ensuite par l'eau.

Le précipité de chlorure basique de bismuth est tout à fait insoluble dans l'acide chlorhydrique très étendu qui s'est produit par la décomposition du chlorure de bismuth au moyen de l'eau; mais il peut se dissoudre dans l'acide chlorhydrique plus concentré; il peut, du reste, en être de nouveau précipité si l'on ajoute une très grande quantité d'eau. Mais comme, dans le cas où la dissolution contient une très grande quantité d'acide chlorhydrique, il faut employer une très grande quantité d'eau pour précipiter le bismuth à l'état de sel basique, il vaut mieux, dans ce cas, séparer le bismuth par une autre méthode (au moyen du gaz hydrogène sulfuré).

Le précipité de chlorure basique de bismuth doit être recueilli sur un filtre pesé d'avance et doit être lavé avec de l'eau à la température ordinaire jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus d'acide chlorhydrique. Pendant les premiers instants, on peut essayer l'eau de lavage au moyen du nitrate d'argent pour y reconnaître la présence de l'acide chlorhydrique. Mais même lorsque le lavage est terminé, le nitrate d'argent détermine encore dans l'eau de lavage la production d'un trouble opalin qui, cependant, est à peine visible. Il est, par suite, plus convenable de continuer le lavage jusqu'à ce que l'eau de lavage ne rougisse plus le papier bleu de tournesol.

Si la dissolution de bismuth contient de l'acide sulfurique et si l'on en sépare le bismuth à l'état de chlorure basique, ce dernier contient une

très petite quantité d'acide sulfurique sous forme de sulfate basique de bismuth.

Du poids du chlorure basique de bismuth, on peut déduire assez exactement la quantité d'oxyde de bismuth ou celle de bismuth, en desséchant le précipité à 100°. Même lorsque la précipitation du bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth a eu lieu dans une dissolution qui contenait de l'acide sulfurique, on peut déduire approximativement la quantité de bismuth du poids du chlorure basique précipité; en effet, la quantité d'acide sulfurique que le précipité contient est très faible. Mais il est plus sûr de peser le précipité et d'y déterminer directement la quantité de bismuth, ce que l'on peut effectuer sans beaucoup de peine en réduisant le chlorure basique de bismuth à l'état de bismuth métallique au moyen du cyanure de potassium.

On opère la réduction de l'oxyde de bismuth et de ses combinaisons au moyen du cyanure de potassium tout à fait de la même manière que l'on opère la réduction du plomb et de ses combinaisons au moyen du même réactif (page 226). En réduisant l'oxyde de bismuth au moyen du cyanure de potassium, on obtient ordinairement le bismuth sous la forme d'un gros globule métallique; une très petite quantité seulement du bismuth est à l'état de bismuth noir, pulvérulent. Si, par la fusion de l'oxyde de bismuth avec le cyanure de potassium, la couverture du creuset a été attaquée, et s'il s'est détaché, par fusion, de petites parcelles de la matière du creuset, on peut, malgré cela, déterminer la quantité exacte du bismuth réduit, en opérant comme cela a été indiqué pour la réduction du plomb et de ses combinaisons au moyen du cyanure de potassium (page 227).

Par la réduction du chlorure basique de bismuth au moyen du cyanure de potassium, on obtient des résultats aussi exacts que par la réduction de l'oxyde de bismuth pur au moyen du même réactif. On doit surtout opérer la détermination directe du bismuth par la réduction au moyen du cyanure de potassium lorsque la précipitation du chlorure basique de bismuth a eu lieu dans une dissolution qui contenait de l'acide sulfurique.

Il n'est pas possible de déterminer dans le chlorure basique de bismuth la quantité de bismuth qui y est contenue en réduisant ce sel au moyen du gaz hydrogène. Pendant cette opération, il se volatilise une grande quantité de chlorure de bismuth. Si, pour opérer cette réduction, on se sert de l'appareil indiqué page 178, la paroi intérieure et la paroi extérieure du couvercle du creuset, ainsi que l'orifice et la portion inférieure de la paroi intérieure du tube de porcelaine se recouvrent d'un dépôt cristallin de chlorure de bismuth; en outre, le gaz hydrogène qui se dégage, brûle avec une flamme blanc-bleuâtre, en produisant une fumée blanche.

On peut précipiter complètement le bismuth de ses dissolutions au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de bismuth. Même lorsque, par l'addition d'une certaine quantité d'eau, la dissolution est devenue fortement laiteuse, le sel basique en suspension est transformé complètement en sulfure de bismuth, lorsqu'on y fait passer le courant

d'hydrogène sulfuré pendant un temps suffisant, pourvu qu'on ait soin d'agiter fréquemment le tout. On doit éviter surtout que le sel basique qui s'est séparé par l'action de l'eau se dépose au fond du vase, et puisse échapper ainsi à l'action du gaz hydrogène sulfuré. On ne doit filtrer que lorsque la dissolution sent fortement l'hydrogène sulfuré et on doit laver le sulfure de bismuth avec de l'eau à laquelle on a ajouté une certaine quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré. Lorsque la dissolution dans laquelle on opère la précipitation du bismuth à l'état de sulfure, contient une grande quantité d'acide, et notamment une grande quantité d'acide nitrique, il peut souvent arriver que, si on laisse reposer le tout pendant un temps qui n'a pas besoin d'être très long, la dissolution ne sente plus l'hydrogène sulfuré. La grande quantité d'acide nitrique libre ou devenu libre décompose le sulfure de bismuth ; il se dissout alors une petite quantité de bismuth qui réagit sur l'hydrogène sulfuré libre. On doit, dans ce cas, ajouter une quantité d'eau encore plus grande et faire passer de nouveau de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur, de manière que, pendant la filtration, la liqueur sente fortement l'hydrogène sulfuré. Dans la précipitation du bismuth à l'état de sulfure de bismuth, cela se présente bien plus facilement que dans la précipitation des autres sulfures ; en effet, le sulfure de bismuth est, de tous les sulfures qui peuvent être précipités dans des dissolutions acides, celui qui est attaqué le plus facilement par les acides.

Du poids du sulfure de bismuth desséché, on peut déduire celui du métal et de son oxyde : en effet, le sulfure de bismuth, précipité par l'hydrogène sulfuré, appartient au petit nombre d'oxydes obtenus par voie humide qui ne se modifient pas et ne s'oxydent pas lorsqu'on les chauffe à 100°. Mais il paraît contenir une petite quantité d'eau qui, du reste, ne s'élève pas à plus de 0,5 à 0,66 pour 100 et qui ne s'en sépare qu'à 200°. Ce n'est cependant que dans des cas rares que l'on peut être sûr de la pureté du sulfure de bismuth obtenu par précipitation : il contient presque toujours moins de bismuth et plus de soufre qu'il ne devrait en contenir, ce qui vient surtout de ce qu'on en opère ordinairement la précipitation dans des dissolutions acides, et notamment dans des dissolutions nitriques dont l'acidité est assez prononcée, et de ce que l'acide nitrique exerce précisément une action décomposante sur le sulfure de bismuth, même à la température ordinaire.

On doit, conséquemment, dans le sulfure de bismuth précipité par l'hydrogène sulfuré, déterminer le bismuth par une opération spéciale. On peut y arriver en calcinant le sulfure de bismuth dans un courant de gaz hydrogène et en le transformant ainsi en bismuth métallique. On emploie l'appareil représenté page 105. Bien que le sulfure de bismuth puisse perdre le soufre qu'il contient, même lorsqu'on le chauffe seul à une température élevée (Schneider), cette réduction s'opère encore plus facilement dans une atmosphère de gaz hydrogène. Mais, même dans une atmosphère de gaz hydrogène, la réduction complète du sulfure de bis-

muth s'opère très lentement, en sorte qu'il ne serait pas bon de se servir de cette méthode pour déterminer la quantité de métal contenue dans le sulfure.

On peut, au contraire, dans le sulfure de bismuth, déterminer le bismuth en le faisant fondre avec du cyanure de potassium. On doit opérer de la même manière que cela a été indiqué pour la réduction des combinaisons du plomb (page 226) et pour la réduction des combinaisons de l'oxyde de bismuth et du chlorure basique de bismuth : mais il faut maintenir la masse en fusion pendant plus longtemps et opérer à une température plus élevée. Si l'on maintient la masse en fusion pendant trop peu de temps et si l'on opère à une température qui ne soit pas assez élevée, on obtient un globule de métal réduit, et en outre une poudre noire qui est un mélange de sulfure de bismuth et de bismuth métallique : par une fusion prolongée, tout le bismuth se réunit ordinairement en un seul globule métallique. Si, en traitant par l'eau la masse fondue, on obtient, outre le globule de métal, une poudre noire, on doit faire fondre de nouveau cette poudre noire avec du cyanure de potassium. — Comme, dans la fusion du sulfure de bismuth avec le cyanure de potassium, le creuset de porcelaine peut être attaqué, on doit, après avoir traité par l'eau la masse fondue, opérer comme on l'a expliqué, page 227, pour la réduction des combinaisons du plomb au moyen du cyanure de potassium. — Dans la fusion du sulfure de bismuth avec le cyanure de potassium, il se produit des soubresauts. Si, par conséquent, la fusion a lieu dans un creuset de porcelaine trop petit, une petite portion de la masse en fusion peut être projetée contre la paroi intérieure du couvercle et une petite quantité de sulfure de bismuth peut échapper ainsi à l'action du cyanure de potassium en fusion. La fusion doit donc être effectuée dans un creuset de porcelaine qui ne soit pas trop petit.

La méthode dont on se sert ordinairement pour déterminer la quantité de bismuth dans le sulfure de bismuth précipité par le gaz hydrogène sulfuré, consiste à laisser dessécher à l'air le sulfure de bismuth préalablement lavé, à l'enlever du filtre et à traiter par l'acide nitrique le sulfure de bismuth auquel on a ajouté la cendre du filtre. L'acide nitrique attaque le sulfure de bismuth, même à la température ordinaire : mais il vaut mieux cependant faire digérer le tout à une température modérée jusqu'à ce que le soufre qui s'est séparé soit d'une couleur complètement jaune. On filtre la dissolution, on lave le soufre qui s'est séparé avec de l'eau que l'on a rendue acide au moyen de l'acide nitrique, et on précipite, dans la dissolution, l'oxyde de bismuth au moyen du carbonate d'ammoniaque, ou bien on le sépare à l'état de chlorure basique de bismuth.

Avant que l'on connût comment on pouvait précipiter l'oxyde de bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth et déterminer avec certitude l'oxyde de bismuth sous cette forme, on ne pouvait, lorsqu'une dissolution de bismuth contenait de l'acide chlorhydrique, y déterminer l'oxyde de bismuth qu'en précipitant de la dissolution l'oxyde de bismuth au

moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de bismuth, en traitant ce sulfure de bismuth par l'acide nitrique de la manière indiquée et en précipitant dans la dissolution nitrique l'oxyde de bismuth par le carbonate d'ammoniaque. Mais on peut actuellement, dans une dissolution de bismuth qui contient de l'acide chlorhydrique, précipiter directement le bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth et déterminer dans le précipité desséché à 100° la quantité de bismuth qu'il contient. Pour contrôler le résultat obtenu, on fait fondre le précipité avec du cyanuré de potassium, afin d'en réduire le bismuth à l'état métallique, et on détermine directement la quantité du bismuth réduit.

Lorsque le bismuth se trouve à l'état métallique dans une combinaison, on le dissout dans l'acide nitrique. La dissolution contient de l'oxyde de bismuth dont on détermine la quantité et dont on déduit la quantité du métal. Si une dissolution d'oxyde de bismuth dans l'acide nitrique ne contient aucune partie constituante qui ne soit pas volatile, et si, notamment, la dissolution ne contient ni acide chlorhydrique, ni acide sulfurique, on peut l'évaporer jusqu'à siccité et calciner avec soin le résidu de la dessiccation dans un petit creuset de porcelaine : il reste ainsi comme résidu de l'oxyde de bismuth à l'état pur dont on détermine la quantité.

Pour s'assurer si l'oxyde de bismuth calciné est pur, on peut le transformer en bismuth métallique. On opère cette transformation avec la plus grande facilité en réduisant l'oxyde au moyen d'un courant de gaz hydrogène dans le creuset de porcelaine même dans lequel l'oxyde a été calciné. On se sert, pour cela, de l'appareil représenté page 178.

SÉPARATION DE L'OXYDE DE BISMUTH.

Séparation de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de plomb.

Bien que l'oxyde de plomb et ses combinaisons avec les acides soient complètement solubles dans une dissolution d'hydrate de potasse, tandis que l'oxyde de bismuth y est insoluble, il est cependant impossible de séparer ces deux oxydes au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, même lorsqu'on les soumet à une ébullition prolongée avec la dissolution d'hydrate de potasse : en effet, l'oxyde de bismuth qui reste comme résidu insoluble, retient une quantité considérable d'oxyde de plomb que l'on ne peut pas dissoudre en faisant bouillir de nouveau l'oxyde de bismuth avec la dissolution d'hydrate de potasse.

On peut opérer la séparation de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de plomb de la manière suivante : Si les deux oxydes se trouvent dans une dissolution acide étendue, on évapore cette dissolution pour la ramener à un petit volume et on y ajoute une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour que tout l'oxyde de bismuth reste dissous, tandis que l'oxyde de plomb se sépare en partie à l'état de chlorure de plomb. Le meilleur moyen de déterminer la quantité d'acide chlorhydrique que l'on doit

ajouter, est de laisser reposer le tout après avoir ajouté une certaine quantité de cet acide, de décantier une portion de la liqueur claire et de l'essayer en y ajoutant de l'eau. Si elle se trouble par l'addition d'une seule goutte d'eau, on doit ajouter encore un peu plus d'acide chlorhydrique en continuant à en ajouter jusqu'à ce que la liqueur ne se trouble d'une manière permanente que par l'addition de plusieurs gouttes d'eau. Les liqueurs qui ont servi à ces différents essais doivent ensuite être réunies à la liqueur dont elles ont été primitivement séparées par décantation, et les verres qui ont servi aux différents essais doivent être lavés avec de l'alcool. On traite par l'acide sulfurique étendu et on laisse le tout en contact pendant quelque temps, en ayant soin de remuer fréquemment : on ajoute alors de l'alcool (d'une pesanteur spécifique de 0,8), on agite le tout avec soin et on laisse reposer pendant quelque temps, afin que le sulfate de plomb puisse bien se déposer. On filtre et on lave le sulfate de plomb, d'abord avec de l'alcool auquel on a ajouté une très petite quantité d'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool pur. On dessèche le sulfate de plomb ainsi lavé et on le pèse, après l'avoir préalablement calciné au rouge sombre lorsqu'on ne s'était pas servi d'un filtre pesé d'avance. — Sans qu'il soit besoin d'en chasser l'alcool par évaporation, la liqueur filtrée et séparée du sulfate de plomb peut être additionnée d'une grande quantité d'eau qui en précipite le bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth. Le chlorure basique de bismuth contient, dans ce cas, une très petite quantité d'acide sulfurique : si, par conséquent, on déduit la quantité de bismuth de la quantité du précipité que l'on a préalablement lavé et desséché, on obtient un résultat qui n'est qu'approximatif. Mais on peut obtenir la quantité réelle du bismuth en réduisant le chlorure basique de bismuth au moyen du cyanure de potassium.

Cette méthode de séparation de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de plomb donne de bons résultats. Mais on doit éviter d'ajouter inutilement une quantité trop grande d'acide chlorhydrique, parce qu'il pourrait alors se dissoudre une petite quantité de sulfate de plomb.

Une autre méthode par laquelle on peut séparer le bismuth et le plomb ou leurs oxydes, est la méthode suivante : On dissout les deux métaux ou leurs oxydes dans de l'acide nitrique qui doit être étendu d'une quantité d'eau aussi petite que possible. On ne doit pas cependant s'abstenir complètement d'ajouter de l'eau : en effet, les deux métaux, de même que leurs oxydes, ne sont pas complètement solubles dans l'acide nitrique concentré. A la dissolution nitrique, on ajoute de l'acide chlorhydrique de manière à transformer entièrement les oxydes en chlorures, en ayant soin qu'il reste, en outre, un excès d'acide chlorhydrique qui cependant ne doit pas être trop considérable. On traite le tout par l'alcool anhydre : le chlorure de bismuth se dissout, tandis que le chlorure de plomb reste insoluble. On laisse le chlorure de plomb se déposer complètement, on le filtre sur un filtre pesé d'avance, on le lave avec de l'alcool anhydre et on le dessèche à 100°. — On ajoute à la dissolution alcoolique de chlorure de

bismuth une grande quantité d'eau pour en précipiter l'oxyde de bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth.

Même lorsque l'on opère avec de grandes précautions, cette méthode ne donne pas des résultats aussi exacts que la séparation des deux oxydes au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool. Il peut arriver qu'il reste un peu de chlorure de plomb en dissolution, si l'on a ajouté une quantité trop grande d'acide chlorhydrique : s'il n'en est pas ainsi et si l'on n'a ajouté qu'un très petit excès d'acide, le chlorure de plomb qui est resté insoluble peut contenir du chlorure de bismuth, et si, pour y déterminer la précipitation du chlorure basique de bismuth, on traite par une grande quantité d'eau la liqueur filtrée et séparée ainsi du chlorure de plomb, on obtient une quantité de chlorure basique de bismuth moindre que celle que l'on devrait obtenir. Cependant le résultat obtenu approche beaucoup de la vérité. — Au lieu d'alcool anhydre, on ne doit pas employer de l'alcool contenant de l'éther, parce que le chlorure de plomb ne paraît pas aussi insoluble dans l'alcool contenant de l'éther que dans l'alcool anhydre, ni même aussi insoluble que dans l'alcool d'une pesanteur spécifique de 0,8.

On ne doit pas opérer au moyen de l'alcool la séparation de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de bismuth sous forme de nitrate : en effet, le nitrate de plomb n'est pas complètement insoluble dans l'alcool, même lorsqu'il est très concentré.

Une troisième méthode par laquelle on peut séparer l'oxyde de bismuth de l'oxyde de plomb consiste à traiter la dissolution à la température ordinaire par le carbonate de baryte qui précipite l'oxyde de bismuth et ne précipite pas l'oxyde de plomb. Même lorsque la dissolution contient de l'acide chlorhydrique, le bismuth en est complètement précipité par le carbonate de baryte : cette méthode ne donne cependant pas des résultats très exacts.

Ullgren recommande la méthode suivante pour effectuer la séparation de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de plomb : On précipite les deux oxydes de leur dissolution par le carbonate d'ammoniaque, on dissout le précipité dans l'acide acétique et on introduit dans la dissolution un morceau de plomb en lames, parfaitement pur et bien décapé à la surface, en ayant soin que le plomb soit complètement recouvert par la liqueur et qu'il n'en reste aucune portion en contact avec l'air. On ferme le vase et on laisse le tout en contact pendant plusieurs heures. Par l'action du plomb, le bismuth se sépare à l'état métallique et se précipite. Aussitôt qu'il cesse de se séparer du bismuth métallique, on opère le lavage de la lame de plomb pour enlever le bismuth qui s'y est déposé, on dessèche la lame de plomb et on la pèse. On rassemble le bismuth sur un filtre, on le lave avec de l'eau distillée que l'on a fait bouillir et que l'on a ensuite fait refroidir, on le dissout dans l'acide nitrique, et on détermine dans la dissolution l'oxyde de bismuth, soit en le précipitant par le carbonate d'ammoniaque, soit en évaporant la dissolution jusqu'à siccité et en calci-

nant le résidu de la dessiccation. Dans la dissolution que l'on a séparée du bismuth métallique par filtration, on précipite l'oxyde de plomb par le carbonate d'ammoniaque, on lave le précipité, on le calcine et on le pèse. La perte subie par la lame de plomb employée indique la quantité de plomb qui s'est dissoute dans la liqueur pour opérer la séparation du bismuth.

Si le plomb et le bismuth sont à l'état métallique, on peut opérer leur séparation en faisant passer du gaz chlore sur l'alliage que l'on doit avoir soin de chauffer au moyen d'une petite lampe : le chlorure de bismuth se volatilise, tandis que le chlorure de plomb reste comme résidu. Mais si, d'une part, on chauffe l'alliage trop fortement, il peut se volatiliser un peu de chlorure de plomb, tandis que si, d'autre part, on ne chauffe pas assez, tout le chlorure de bismuth ne se volatilise pas. On fait passer le chlorure de bismuth dans de l'eau qui contient assez d'acide chlorhydrique pour que tout le chlorure de bismuth reste dissous : on doit cependant éviter d'employer une trop grande quantité de cet acide. Dans la dissolution ainsi obtenue, on précipite le bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth en y ajoutant une grande quantité d'eau.

Séparation de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de cadmium.

Pour opérer la séparation de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de cadmium, on pourrait se servir d'ammoniaque qui dissout l'oxyde de cadmium, tandis qu'elle ne dissout pas l'oxyde de bismuth.

D'après *Fresenius* et *Haidlen*, on peut effectuer la séparation de ces deux oxydes au moyen du cyanure de potassium, en opérant comme pour la séparation de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de cadmium au moyen du cyanure de potassium (page 230). Le précipité, outre le bismuth, contient toujours de la potasse : on doit donc le dissoudre dans l'acide nitrique et précipiter dans la dissolution le bismuth au moyen du carbonate d'ammoniaque ou le séparer de cette dissolution à l'état de chlorure basique de bismuth.

La méthode la plus sûre et la plus convenable pour opérer la séparation des deux oxydes est, sans contredit, d'ajouter à la dissolution une petite quantité d'acide chlorhydrique ou de chlorure alcalin, s'il n'y en a pas déjà, et d'ajouter ensuite le tout d'une grande quantité d'eau. Le bismuth est ainsi précipité à l'état de chlorure basique de bismuth, tandis que tout le cadmium reste dissous : on peut précipiter ce dernier de cette dissolution au moyen du gaz hydrogène sulfuré ou bien au moyen du carbonate de potasse. Les résultats que l'on obtient par cette méthode sont exacts : mais on doit éviter d'ajouter une trop grande quantité d'acide libre, parce que la quantité d'eau qui serait alors nécessaire pour opérer la précipitation du chlorure basique de bismuth serait trop considérable.

Séparation de l'oxyde de bismuth, des oxydes du nickel, du cobalt, du zinc, du fer, du manganèse, des oxydes terreux et des oxydes alcalins.

On emploie ordinairement le gaz hydrogène sulfuré pour séparer l'oxyde de bismuth de tous les autres oxydes qui ne peuvent pas être précipités par ce réactif dans une dissolution acide. La dissolution acide dans laquelle on veut précipiter le bismuth au moyen de l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de bismuth, doit être étendue. Lorsqu'on étend d'eau les dissolutions de bismuth, elles deviennent laiteuses : mais il n'y a aucun inconvénient à ce que l'on fasse passer l'hydrogène sulfuré dans une dissolution de bismuth qui soit trouble : en effet, bien qu'une dissolution d'oxyde de bismuth soit devenue trouble par l'addition d'une certaine quantité d'eau, tout le bismuth est néanmoins précipité de cette dissolution par l'action de l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de bismuth, pourvu que le trouble ne soit pas trop prononcé. On traite le sulfure de bismuth précipité, comme cela a été indiqué page 236.

On sépare de cette manière l'oxyde de bismuth des oxydes du nickel, du cobalt, du zinc, du fer, du manganèse, ainsi que des oxydes terreux et des oxydes alcalins. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de bismuth, on détermine les substances qui accompagnaient l'oxyde de bismuth. — On doit observer ici que l'on ne peut pas réussir à séparer le bismuth du zinc au moyen de l'hydrogène sulfuré lorsqu'on a ajouté une grande quantité d'un acide inorganique fort à la dissolution qui contient les deux substances.

On peut, du reste, séparer l'oxyde de bismuth de la plupart des oxydes indiqués au moyen d'une autre méthode : on ajoute une grande quantité d'eau à la dissolution de la substance à analyser et on précipite ainsi l'oxyde de bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth, en opérant comme il a été indiqué page 241 pour la séparation de l'oxyde de cadmium et de l'oxyde de bismuth. On obtient par cette méthode des résultats très exacts et le chlorure basique de bismuth qui se sépare ne contient aucune trace des autres oxydes. Le sesquioxyle de fer seul ne peut pas être séparé complètement de l'oxyde de bismuth par cette méthode.

Comme plusieurs des oxydes indiqués ne peuvent pas être précipités de leurs dissolutions par le carbonate de baryte à la température ordinaire, on peut se servir du carbonate de baryte pour séparer ces oxydes de l'oxyde de bismuth.

XXVI. — URANIUM.

DOSAGE DU SESQUIOXYDE D'URANIUM.

Le sesquioxyde d'uranium est précipité complètement de ses dissolutions par l'ammoniaque. Le précipité est jaune et contient, outre le sesquioxyde d'uranium, de l'ammoniaque et de l'eau. On ne doit pas le laver avec de l'eau pure, parce qu'il passe peu à peu au travers du filtre avec cette eau, en produisant un liquide laiteux, de couleur jaunâtre. On peut éviter presque complètement que l'eau de lavage passe laiteuse au travers du filtre, en employant une dissolution de chlorure d'ammonium pour opérer le lavage. Mais on l'évite encore mieux en faisant bouillir la dissolution de sesquioxyde d'uranium, en la sursaturant par l'ammoniaque pendant qu'elle est bouillante et en la maintenant en ébullition pendant quelque temps, mais il faut avoir soin de renouveler l'eau qui s'évapore pendant l'ébullition et d'ajouter de temps en temps de l'ammoniaque : on filtre la dissolution pendant qu'elle est chaude, en ayant soin de ne pas interrompre la filtration lorsqu'elle est commencée, et on lave le précipité avec une dissolution d'ammoniaque qui soit très étendue et chaude. Si l'on interrompt la filtration et si on laisse le sesquioxyde d'uranium se fixer sur les parois du filtre, l'eau de lavage, même lorsqu'elle est chaude et lorsqu'elle a été additionnée d'ammoniaque, ne passe pas, ou bien passe trouble au travers du filtre.

Après que le précipité a été ainsi lavé, on le dessèche et on le calcine. Par la calcination, le précipité perd de l'eau, de l'ammoniaque et de l'oxygène, et se transforme en uranate de protoxyde d'uranium. Du poids de l'uranate de protoxyde d'uranium, on déduit la quantité de sesquioxyde. Si, outre le sesquioxyde d'uranium, la dissolution ne contient aucune substance fixe, on peut quelquefois obtenir le sesquioxyde d'uranium par l'évaporation de la dissolution. On calcine le résidu et on obtient ainsi l'uranium à l'état d'uranate de protoxyde d'uranium. Si la dissolution contenait de l'acide sulfurique, on doit, dans les derniers moments de la calcination, ajouter de petits morceaux de carbonate d'ammoniaque. Si le sesquioxyde d'uranium est en dissolution dans l'acide chlorhydrique, on doit évaporer la dissolution jusqu'à siccité en employant une température très peu élevée et calciner le résidu de l'évaporation en le chauffant d'abord faiblement et en élevant ensuite peu à peu la température : en effet, si l'on chauffait tout de suite trop fortement, il pourrait se volatiliser des traces de chlorure basique d'uranium.

Dans la calcination du sesquioxyde d'uranium, il se forme, suivant *Péligot*, deux combinaisons différentes de sesquioxyde d'uranium et de protoxyde d'uranium dont l'une, l'oxyde noir, absorbe encore un peu d'oxygène au rouge sombre et se transforme en oxyde de couleur olivâtre. Suivant

Rammelsberg, au contraire, il ne se forme, dans la calcination de l'oxyde d'uranium, que le degré d'oxydation qui correspond à 1 atome de sesquioxyde et 1 atome de protoxyde. En réalité, les différences de poids que donnent plusieurs calcinations successives sont très peu considérables et s'élèvent seulement à quelques milligrammes. On obtient du reste un résultat constant et un poids qui est toujours complètement identique en calcinant au rouge le sesquioxyde d'uranium dans un creuset de platine au contact de l'air : seulement lorsqu'on croit que la calcination est terminée, on ferme bien le creuset pendant qu'il est encore rouge et on laisse complètement refroidir le résidu de la calcination dans le creuset, que l'on a soin de maintenir bien fermé. Le résidu de la calcination ainsi refroidi est formé d'une combinaison de sesquioxyde d'uranium et de protoxyde d'uranium dans laquelle le sesquioxyde d'uranium est au protoxyde d'uranium dans le rapport de 1 atome de l'un à 1 atome de l'autre ($UO + U^2O^3$). Mais il est toujours bon d'ajouter pendant la calcination une petite quantité de carbonate d'ammoniaque.

On obtient un résultat encore plus exact en calcinant le sesquioxyde d'uranium dans un courant de gaz hydrogène et en le transformant ainsi en protoxyde d'uranium. Pour obtenir ce résultat, on calcine le sesquioxyde d'uranium dans un creuset de platine et on adapte à ce creuset un couvercle percé d'un trou dans lequel passe un tube qui est en communication avec un appareil à hydrogène, conformément à ce qui est représenté dans la figure 5, page 178. Le sesquioxyde d'uranium est ainsi très facilement réduit à l'état de protoxyde que l'on doit laisser refroidir dans le courant de gaz hydrogène. Lorsque, pour effectuer la réduction, on chauffe fortement le sesquioxyde d'uranium, le protoxyde qui prend naissance n'est pas pyrophorique après le refroidissement lorsqu'on le met en contact avec l'air atmosphérique et peut conséquemment être pesé avec exactitude.

Si la dissolution dans laquelle on effectue la précipitation du sesquioxyde d'uranium contient un oxyde alcalino-terreux ou un oxyde alcalin fixe, l'ammoniaque en précipite, en même temps que le sesquioxyde d'uranium, une grande quantité d'oxyde alcalino-terreux ou d'oxyde alcalin. Lorsque le sesquioxyde d'uranium est ainsi en combinaison avec un oxyde alcalino-terreux ou avec un oxyde alcalin, il ne se transforme plus en protoxyde d'uranium par la calcination et n'a plus, après la calcination, sa couleur jaune ordinaire, mais il possède une couleur brun-rouge. On indiquera plus loin comment on peut opérer la séparation du sesquioxyde d'uranium et des bases fortes.

DOSAGE DU PROTOXYDE D'URANIUM.

Si une dissolution contient du protoxyde d'uranium ou de l'uranate de protoxyde d'uranium, le mieux est de les transformer en sesquioxyde

d'uranium en faisant chauffer la dissolution avec de l'acide nitrique et de précipiter le sesquioxyde d'uranium par l'ammoniaque.

SÉPARATION DES OXYDES D'URANIUM.

Séparation des oxydes de l'uranium, des oxydes du bismuth, du plomb et du cadmium.

On sépare les oxydes de l'uranium des oxydes du bismuth, du plomb et du cadmium en faisant passer dans la dissolution rendue préalablement acide un courant de gaz hydrogène sulfuré qui précipite les oxydes du bismuth, du plomb et du cadmium à l'état de sulfures : les oxydes de l'uranium, au contraire, restent dissous. On filtre pour séparer les oxydes précipités, on fait chauffer pendant quelque temps la liqueur filtrée pour en séparer le gaz hydrogène sulfuré qui y est dissous et on précipite ensuite l'oxyde d'uranium par l'ammoniaque. Si, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi des sulfures précipités, il n'y a, outre l'oxyde d'uranium, aucune autre base fixe, on peut aussi l'évaporer jusqu'à siccité et calciner la masse desséchée : le résidu de la calcination est de l'uranate de protoxyde d'uranium.

On peut encore séparer le sesquioxyde d'uranium de l'oxyde de plomb au moyen du carbonate de baryte qui ne précipite pas l'oxyde de plomb à la température ordinaire, tandis qu'il précipite le sesquioxyde d'uranium. — On opère encore mieux la séparation du sesquioxyde d'uranium et de l'oxyde de plomb en précipitant l'oxyde de plomb à l'état de sulfate de plomb au moyen de l'acide sulfurique étendu avec addition d'alcool : l'oxyde d'uranium reste alors dissous.

On pourrait facilement séparer l'oxyde d'uranium de l'oxyde de bismuth en séparant le bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth et en précipitant dans la liqueur filtrée l'oxyde d'uranium au moyen de l'ammoniaque. On peut aussi évaporer la liqueur filtrée, calciner le résidu de l'évaporation et obtenir ainsi l'oxyde d'uranium à l'état d'uranate de protoxyde d'uranium.

Séparation des oxydes de l'uranium, des oxydes du nickel, du cobalt et du zinc.

La séparation des oxydes de l'uranium, des oxydes du nickel, du cobalt et du zinc présente un certain degré de difficulté ; on l'opère de la manière suivante : Si la combinaison contient du protoxyde d'uranium, on la traite par l'acide nitrique pour transformer le protoxyde d'uranium en sesquioxyde d'uranium ; on étend d'eau la dissolution qui ne doit pas être trop fortement acide, on y ajoute un excès de carbonate de baryte et on laisse reposer le tout à la température ordinaire, en ayant soin d'agiter fréquemment. L'oxyde d'uranium est précipité, tandis que les autres oxydes restent en dissolution. — L'oxyde d'uranium précipité est mélangé avec l'excès de carbonate de baryte : on dissout le tout dans l'acide chlor-

hydrique, on précipite la baryte au moyen de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, et, dans la liqueur filtrée, on précipite le sesquioxyde d'uranium par l'ammoniaque ou bien on évapore pour obtenir l'oxyde d'uranium à l'état d'uranate d'oxyde d'uranium. — Dans la liqueur dans laquelle les autres oxydes sont restés dissous et dans laquelle il s'est dissous une certaine quantité de baryte, on sépare la baryte au moyen de l'acide sulfurique et on détermine les autres oxydes par les méthodes qui ont été indiquées précédemment.

Ebelmen a indiqué, pour opérer la séparation de l'oxyde d'uranium et des mêmes oxydes, une autre méthode qui s'appuie, d'une part, sur ce que l'uranate de potasse ne se dissout pas dans une dissolution de carbonate neutre de potasse, tandis qu'il se dissout facilement dans une dissolution saturée de bicarbonate de potasse et, d'autre part, sur ce que, lorsqu'on précipite par un léger excès d'une dissolution de carbonate de potasse la dissolution d'un sel d'uranium, la liqueur étendue d'eau retient tout l'oxyde d'uranium en dissolution et prend une couleur jaune. Il se forme, dans les deux cas, un carbonate double de potasse et d'oxyde d'uranium dont la dissolution se trouble par l'addition d'une grande quantité d'eau, mais reste claire lorsqu'elle contient un excès de carbonate de potasse. Les combinaisons de l'acide carbonique avec l'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt et l'oxyde de zinc, sont au contraire insolubles dans une dissolution de carbonate de potasse. Pour opérer la séparation, on peut donc précipiter la dissolution par l'hydrate de potasse, laver le précipité ainsi obtenu et faire digérer ce précipité avec une dissolution de bicarbonate de potasse qui dissout seulement l'oxyde d'uranium, ou bien précipiter la liqueur par un léger excès de carbonate de potasse, filtrer et laver le précipité tant que la liqueur passe colorée.

Pour séparer l'oxyde d'uranium de la liqueur, on pourrait saturer par l'acide chlorhydrique, faire bouillir pour chasser l'acide carbonique et précipiter l'oxyde d'uranium par l'ammoniaque; mais comme la liqueur contient beaucoup de potasse, le précipité en retiendrait une certaine quantité et ne pourrait pas se transformer complètement en uranate de protoxyde d'uranium par l'action de la chaleur: il faudrait alors le redissoudre et le précipiter de nouveau par l'ammoniaque: il vaut, par suite, souvent mieux dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, évaporer la dissolution jusqu'à siccité et traiter le résidu de la dessiccation par le gaz hydrogène, en opérant ainsi qu'il sera indiqué plus loin lorsqu'il sera question de la séparation de l'oxyde d'uranium et des oxydes alcalins.

D'après *Berzelius*, on peut opérer de la manière suivante la séparation de l'oxyde d'uranium et des oxydes indiqués: On dissout l'oxyde d'uranium ainsi que les autres oxydes dans l'acide acétique ou dans l'acide nitrique. La dissolution que l'on obtient et qui contient une quantité plus ou moins grande d'acide libre, est traitée par l'acétate de plomb basique, mais non par l'acétate de plomb neutre. Le précipité qui se produit contient de l'oxyde d'uranium et de l'oxyde de plomb. On le traite par l'acide

sulfurique étendu (que l'on peut additionner d'alcool), on filtre la dissolution d'oxyde d'uranium et on en précipite l'oxyde d'uranium par l'ammoniaque; on peut aussi évaporer jusqu'à siccité la liqueur filtrée et obtenir le sesquioxyde d'uranium par la dessiccation; ce dernier mode d'opérer est même préférable. — Dans la liqueur que l'on a séparée par filtration du précipité d'uranate de plomb, on précipite l'oxyde de plomb par l'acide sulfurique étendu; on sépare au moyen du gaz hydrogène sulfuré les traces de plomb qui ont pu rester dissoutes et on détermine ensuite les autres oxydes.

Séparation des oxydes de l'uranium et des oxydes du fer.

On opère ordinairement la séparation de l'oxyde d'uranium et du sesquioxyde de fer au moyen d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque dans laquelle l'oxyde d'uranium est soluble, tandis que le sesquioxyde de fer y est insoluble. Mais on doit observer qu'on ne peut pas opérer ainsi la séparation de ces deux oxydes, si on emploie un excès considérable de dissolution de carbonate d'ammoniaque ou si la dissolution de ce sel est concentrée, parce qu'il pourrait alors se dissoudre une grande quantité de sesquioxyde de fer. On doit, dans ce cas, laisser reposer le tout pendant quelque temps au contact de l'air à la température ordinaire; le sesquioxyde de fer dissous ne se sépare ainsi complètement qu'au bout de plusieurs jours. Pour déterminer l'oxyde d'uranium dans la dissolution, on chauffe cette dissolution avec précaution pendant quelque temps et on en précipite ainsi l'oxyde d'uranium; on la sursature par l'acide chlorhydrique qui redissout le précipité et on précipite l'oxyde d'uranium par l'ammoniaque; il vaut cependant mieux séparer l'oxyde d'uranium en évaporant la dissolution jusqu'à siccité et en calcinant le résidu de la dessiccation.

Pour séparer l'oxyde d'uranium du sesquioxyde de fer, on a proposé de les précipiter tous les deux par l'ammoniaque, de dissoudre le précipité dans l'acide acétique, de saturer la dissolution par le carbonate d'ammoniaque et de faire bouillir; le sesquioxyde de fer est ainsi précipité, tandis que l'oxyde d'uranium reste dissous. Le sesquioxyde de fer est en effet complètement précipité de cette manière; mais il contient de l'oxyde d'uranium et il en contient d'autant plus que l'on a fait bouillir pendant plus longtemps; en effet, lorsqu'on ajoute un acétate à une dissolution d'oxyde d'uranium, il peut, par une ébullition prolongée, s'en précipiter une petite quantité d'oxyde d'uranium. Il faut alors traiter à la température ordinaire par le carbonate d'ammoniaque le sesquioxyde de fer précipité, afin de dissoudre l'oxyde d'uranium qui s'est précipité en même temps; mais on n'y réussit pas bien (Knop).

Si la dissolution contient l'uranium et le fer à l'état de protoxyde ou à l'état d'oxyde intermédiaire, on doit les faire chauffer avec de l'acide nitrique pour les transformer en sesquioxydes.

Une méthode bien meilleure pour séparer les oxydes du fer des oxydes de l'uranium est la suivante : Dans la dissolution dans laquelle les deux métaux doivent se trouver à leur degré d'oxydation le plus élevé, on les précipite tous deux par l'ammoniaque. Le précipité, surtout lorsqu'il contient une grande quantité de sesquioxyde de fer, est bien plus facile à laver que lorsqu'il est composé seulement d'oxyde d'uranium. On le calcine et on le pèse : on l'introduit ensuite dans un appareil semblable à celui représenté page 178 et on le soumet à l'action d'une chaleur assez intense dans une atmosphère de gaz hydrogène jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. Le sesquioxyde d'uranium est ainsi transformé en protoxyde d'uranium qui, lorsqu'il a été fortement calciné, est insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu : le sesquioxyde de fer est en même temps transformé en fer métallique. Après le refroidissement, on traite le mélange par l'acide chlorhydrique étendu qui dissout seulement le fer et ne dissout pas le protoxyde d'uranium : ce dernier, après avoir été lavé, est calciné de nouveau dans un courant de gaz hydrogène. On transforme dans la dissolution le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer et on précipite ce dernier par l'ammoniaque. On obtient par cette méthode des résultats très satisfaisants.

Séparation des oxydes de l'uranium et du protoxyde de manganèse.

On sépare les oxydes de l'uranium du protoxyde de manganèse de la même manière que de l'oxyde de nickel, de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de zinc (page 245).

Séparation des oxydes de l'uranium et de la zircone.

La zircone qui se rencontre avec le sesquioxyde d'uranium dans quelques minéraux ne peut en être séparée qu'avec difficulté. On opère ordinairement cette séparation en précipitant la zircone de la dissolution au moyen du sulfate de potasse (page 100) ; mais ce moyen ne réussit pas toujours bien. On obtient, sans contredit, un meilleur résultat en additionnant d'acide tartrique la dissolution des deux oxydes, en sursaturant par l'ammoniaque et en ajoutant ensuite du sulfure d'ammonium. Par un contact prolongé, il se précipite du sulfure d'uranium qui ne se dépose que lentement.

Séparation des oxydes de l'uranium, des oxydes du cerium, du lanthane et du didyme.

On réussit très bien à opérer la séparation des oxydes de l'uranium et des oxydes du cerium, du lanthane et du didyme, en précipitant au moyen du sulfate de potasse les oxydes du cerium, du lanthane et du didyme. Comme ces oxydes peuvent être précipités complètement par le sulfate de potasse dans une dissolution même légèrement acide, on réussit de cette manière

à les séparer de l'oxyde d'uranium plus complètement qu'on ne peut séparer par ce moyen la zircone du même oxyde.

Séparation des oxydes de l'uranium et de l'yttria.

La séparation des oxydes de l'uranium et de l'yttria est difficile à opérer avec une grande exactitude ; elle est cependant de quelque importance, puisque ces oxydes se rencontrent ensemble dans plusieurs minéraux. — Ordinairement on opère, dans la dissolution qui ne doit pas être trop fortement acide, la précipitation de l'oxyde d'uranium au moyen du carbonate de baryte qui ne précipite pas l'yttria. Il ne faut pas laisser le carbonate de baryte réagir pendant trop longtemps et il faut opérer à une température aussi peu élevée que possible, parce que, sans cela, il pourrait se précipiter un peu d'yttria. On a aussi proposé de séparer l'yttria de l'oxyde d'uranium au moyen de l'acide oxalique : ce qui présente un certain degré de difficulté à cause du peu de solubilité de l'oxalate d'uranium. On a, en outre, essayé de séparer l'yttria de l'oxyde d'uranium en ajoutant de l'acide tartrique à la dissolution des deux oxydes et en sursaturant ensuite par l'ammoniaque. L'oxyde d'uranium reste ainsi dissous, tandis que l'oxyde d'yttria est précipité, bien que lentement (page 84) ; on lave avec une dissolution concentrée de tartrate d'ammoniaque. On évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée et séparée ainsi du tartrate d'yttria : on calcine au contact de l'air le résidu de la dessiccation pour décomposer le charbon provenant de la décomposition de l'acide tartrique et on dissout dans l'acide nitrique l'uranate de protoxyde d'uranium qui reste comme résidu. Cette méthode de séparation de l'uranium doit être préférée à la méthode qui consiste à le précipiter au moyen du sulfure d'ammonium dans une dissolution qui contient de l'acide tartrique : en effet, le sulfure d'uranium qui se sépare par l'action du sulfure d'ammonium n'est pas tout à fait insoluble.

Séparation des oxydes de l'uranium et de la thorie.

L'oxyde d'uranium et la thorie se rencontrent ensemble dans la thorie : on peut facilement effectuer leur séparation au moyen du sulfate de potasse.

Séparation des oxydes de l'uranium et de la glucine.

On peut opérer la séparation des oxydes de l'uranium et de la glucine, en traitant leur dissolution à la température ordinaire par une dissolution d'hydrate de potasse, et cela vaut certainement bien mieux que d'ajouter de l'acide tartrique à la dissolution des deux oxydes, de sursaturer par l'ammoniaque et de précipiter l'oxyde d'uranium par le sulfure d'ammonium.

Séparation des oxydes de l'uranium et de l'alumine.

L'alumine peut être séparée de l'oxyde d'uranium au moyen du carbonate d'ammoniaque, et la séparation de l'alumine et de l'oxyde d'uranium au moyen du carbonate d'ammoniaque réussit mieux que la séparation du sesquioxyde de fer et de l'oxyde d'uranium au moyen du même réactif: en effet, l'alumine n'est pas soluble dans le carbonate d'ammoniaque, surtout lorsqu'il contient beaucoup de bicarbonate d'ammoniaque. Ce mode de séparation est peut-être même préférable à celui dans lequel on effectue la séparation des mêmes oxydes au moyen de l'hydrate de potasse.

Séparation des oxydes de l'uranium et de la magnésie.

On peut séparer la magnésie de l'oxyde d'uranium de la même manière que l'on sépare de ce dernier les oxydes du nickel, du cobalt et du zinc. Mais on peut aussi l'effectuer d'une manière plus simple. On ajoute du chlorure d'ammonium à la dissolution des deux oxydes: si la dissolution est très acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure d'ammonium. On fait bouillir le tout, on sursature avec précaution par l'ammoniaque pendant l'ébullition et on continue à faire bouillir jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer qu'à peine une trace d'odeur d'ammoniaque: on filtre la liqueur encore bouillante et on lave tout de suite le précipité avec de l'eau chaude à laquelle on a ajouté une petite quantité d'ammoniaque.

On ne doit pas laver trop longtemps l'oxyde d'uranium précipité, parce que l'eau de lavage pourrait passer légèrement trouble au travers du filtre. L'oxyde d'uranium ainsi lavé est calciné dans une atmosphère de gaz hydrogène et transformé ainsi en protoxyde d'uranium: ce protoxyde d'uranium ne contient aucune trace de magnésie et n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique étendu. Dans la liqueur filtrée, on précipite la magnésie au moyen du phosphate de soude. Si, dans la précipitation de l'oxyde d'uranium, on n'a pas eu soin de faire bouillir assez longtemps la dissolution avec l'ammoniaque, l'oxyde d'uranium précipité contient une trace d'urate de magnésie que l'on peut, après la réduction par le gaz hydrogène, séparer du protoxyde d'uranium au moyen de l'acide chlorhydrique étendu. Quoi qu'il en soit, la magnésie est du nombre des oxydes qui peuvent être séparés de l'oxyde d'uranium au moyen de l'ammoniaque.

Séparation des oxydes de l'uranium, de la chaux et de la strontiane.

On sépare l'oxyde d'uranium de la chaux et de la strontiane de la manière suivante: On ajoute à la dissolution des oxydes, de l'acide sulfurique, puis de l'alcool: il se précipite ainsi du sulfate de chaux et du sulfate de strontiane dont on opère le lavage avec de l'alcool étendu. Le sulfate

d'uranium reste dissous dans l'alcool. On évapore l'alcool et on précipite l'oxyde d'uranium au moyen de l'ammoniaque, ou bien on détermine l'oxyde d'uranium par évaporation.

Si une dissolution acide contient de l'oxyde d'uranium et si elle contient en même temps de la chaux et de la strontiane, on précipite par l'ammoniaque l'oxyde d'uranium et en même temps une portion des oxydes alcalino-terreux, ou même la totalité de ces oxydes, s'ils ne sont qu'en petite quantité. Le précipité ainsi obtenu est jaune; mais il devient jaune-rougeâtre par la calcination: le sesquioxyde d'uranium ne peut pas y être transformé par la calcination en uranate de protoxyde d'uranium. Les combinaisons de ce genre, soit qu'elles aient été calcinées, soit qu'elles ne l'aient pas été, doivent être dissoutes dans l'acide chlorhydrique: dans la dissolution ainsi obtenue, on sépare les oxydes alcalino-terreux de l'oxyde d'uranium au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool de la manière que nous avons indiquée. On peut aussi, suivant *Ebelmen*, opérer la séparation en dissolvant ces combinaisons dans l'acide chlorhydrique, en évaporant jusqu'à siccité la dissolution ainsi obtenue et en calcinant dans un courant de gaz hydrogène le résidu de la dessiccation. Si, après avoir laissé refroidir le résidu de la calcination, on le traite par l'eau, cette eau dissout le chlorure de calcium et le chlorure de strontium, tandis que le protoxyde d'uranium reste insoluble. La séparation s'opère encore bien mieux, lorsqu'on mélange avec du chlorure d'ammonium la combinaison, soit qu'elle ait été préalablement calcinée ou non, et lorsqu'on calcine le mélange dans un courant de gaz hydrogène. On se sert, pour cela, de l'appareil représenté page 178. Si on traite par l'eau la masse refroidie, le chlorure de calcium et le chlorure de strontium se dissolvent, tandis que le protoxyde d'uranium reste insoluble. Si, au lieu de calciner le mélange dans un courant de gaz hydrogène, on le calcine très fortement dans un courant d'air atmosphérique, il se volatilise un peu de chlorure basique d'uranium, tandis que cela n'a lieu qu'à un degré bien moindre lorsqu'on calcine avec précaution le mélange dans une atmosphère de gaz hydrogène, et surtout lorsqu'on calcine le mélange, d'abord faiblement et ensuite fortement, en n'élevant la température que graduellement.

Séparation des oxydes de l'uranium et de la baryte.

On sépare l'oxyde d'uranium de la baryte au moyen de l'acide sulfurique qui précipite la baryte.

La baryte forme aussi avec l'oxyde d'uranium une combinaison qui peut être précipitée par l'ammoniaque et dans laquelle l'oxyde d'uranium ne perd pas d'oxygène par la calcination. La combinaison, lorsqu'elle a été calcinée, paraît rouge-brique. Elle peut être analysée de la même manière que les combinaisons analogues de l'oxyde d'uranium avec la chaux et la strontiane.

Séparation des oxydes de l'uranium et des oxydes alcalins.

On ne peut pas séparer l'oxyde d'uranium des oxydes alcalins fixes au moyen d'un excès d'ammoniaque; il ne se sépare ainsi de l'oxyde d'uranium que l'excès d'oxyde alcalin; une autre portion d'oxyde alcalin est précipitée par l'ammoniaque à l'état d'uranate alcalin; l'oxyde d'uranium qui y est contenu ne perd pas d'oxygène par la calcination. Après la calcination, la combinaison est jaune-clair. Elle doit être décomposée comme les combinaisons analogues de l'oxyde d'uranium avec les oxydes alcalino-terreux. Si, après avoir mélangé ces combinaisons avec le chlorure d'ammonium, on les calcine tout de suite fortement, il se volatilise une assez grande quantité d'uranium à l'état de chlorure basique d'uranium, tandis que cela n'a pas lieu lorsqu'on calcine avec précaution le mélange à une température qui ne soit pas trop élevée. Si on traite ensuite par l'eau la masse calcinée, cette eau en sépare complètement l'oxyde alcalin à l'état de chlorure alcalin et le protoxyde d'uranium qui reste insoluble, est entièrement exempt d'oxyde alcalin. On ne doit pas effectuer la calcination à une température rouge trop intense, afin qu'il ne puisse se volatiliser aucune trace de chlorure alcalin.

On réussit à séparer l'oxyde d'uranium des oxydes alcalins (et même des oxydes alcalino-terreux) par cette méthode bien mieux que lorsqu'on précipite de la dissolution l'oxyde d'uranium à l'état de sulfure d'uranium au moyen du sulfure d'ammonium et lorsqu'on cherche à le séparer ainsi des oxydes alcalins (et des oxydes alcalino-terreux). Le sulfure d'uranium se précipite complètement, bien qu'avec lenteur; mais il s'en dissout une petite quantité dans le sulfure d'ammonium lorsqu'on a ajouté un grand excès du réactif. La précipitation s'opère le mieux, lorsque la dissolution contient une quantité assez grande d'ammoniaque libre et lorsqu'on n'ajoute pas un excès de sulfure d'ammonium; en outre, le sulfure d'ammonium que l'on emploie pour opérer la précipitation, ne doit pas être d'une couleur jaune très prononcée. Après avoir lavé le sulfure d'uranium avec de l'eau qui contient un peu de sulfure d'ammonium, on le dessèche et on le calcine au contact de l'air pour le transformer en uranate de protoxyde d'uranium.

XXVII. — CUIVRE.

DOSAGE DU CUIVRE ET DU BIOXYDE DE CUIVRE.

Pour précipiter le bioxyde de cuivre de ses dissolutions, on se sert ordinairement d'une dissolution d'hydrate de potasse. On fait bouillir avec précaution dans une capsule de porcelaine ou mieux dans une capsule de platine la dissolution qui contient le bioxyde de cuivre, et, pendant que cette dissolution est bouillante, on y ajoute la dissolution d'hydrate de potasse; le bioxyde de cuivre se précipite ainsi sous forme d'un précipité pesant, de couleur brun-noirâtre.

Si on opère la précipitation du bioxyde de cuivre à la température ordinaire, il se produit un précipité bleu, volumineux, qui est de l'hydrate de bioxyde de cuivre; mais si on fait bouillir le tout, ce précipité devient pesant et prend une couleur brun-noirâtre; l'hydrate de bioxyde de cuivre est alors transformé en bioxyde de cuivre. Il est toujours nécessaire de transformer ainsi l'hydrate de bioxyde de cuivre en bioxyde de cuivre, parce que le premier ne peut pas être lavé aussi complètement que le dernier.

Le lavage de l'oxyde de cuivre ne s'effectue qu'avec un peu de difficulté, et l'eau chaude convient mieux, dans ce cas, que l'eau froide. Après avoir desséché l'oxyde de cuivre, on le calcine; cette calcination peut très bien être exécutée dans un creuset de platine dans lequel on peut aussi opérer en même temps la combustion du filtre. Si une petite quantité du bioxyde de cuivre est ainsi réduite à l'état de protoxyde de cuivre, ce protoxyde de cuivre peut facilement être oxydé de nouveau au moyen d'un courant d'air que l'on peut entretenir dans le creuset de platine pendant la calcination. Comme l'oxyde de cuivre attire l'humidité de l'air, on doit, pour le faire refroidir, le placer au-dessus de l'acide sulfurique, et on doit le peser, immédiatement après le refroidissement, dans un creuset de platine bien fermé. Dans des analyses où la plus rigoureuse exactitude est nécessaire, on doit, après que l'oxyde de cuivre a été calciné, le traiter par l'eau chaude qui en sépare une quantité excessivement petite de potasse. On le dessèche ensuite de nouveau, on le calcine et on le pèse.

Dans la précipitation de l'oxyde de cuivre par l'hydrate de potasse, on ne doit pas employer un grand excès de potasse, parce qu'il pourrait alors rester en dissolution des traces d'oxyde de cuivre, surtout lorsque les dissolutions sont concentrées. Si la dissolution ne contient que des traces très faibles d'oxyde de cuivre et si on y ajoute un grand excès d'hydrate de potasse, il ne se forme souvent pas de précipité, mais il se produit une dissolution bleue; il faut cependant, pour cela, que la quantité de l'oxyde de cuivre soit très peu considérable par rapport à celle de l'hydrate de potasse. Dans ce cas, l'oxyde de cuivre n'est pas précipité non plus par l'ébullition. Plus la dissolution est étendue et plus l'excès de

potasse est faible, plus la précipitation de l'oxyde de cuivre est complète. On doit cependant employer toujours un petit excès de potasse, parce que, sans cela, l'oxyde de cuivre précipité ne serait pas pur et contiendrait une petite quantité d'un sel basique de cuivre.

Si, après avoir ajouté la dissolution d'oxyde de cuivre à la dissolution d'hydrate de potasse, on maintient pendant longtemps le tout en ébullition, une petite quantité d'oxyde de cuivre s'attache aux parois de la capsule de porcelaine ou de platine si fortement, qu'on ne peut pas l'en séparer par un moyen mécanique quelconque. Pour dissoudre cette petite quantité d'oxyde de cuivre, il faut employer de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique concentré, dont un petit nombre de gouttes suffisent; on ajoute ensuite de l'eau et de l'hydrate de potasse en dissolution et on précipite l'oxyde de cuivre par l'ébullition. Si la dissolution d'oxyde de cuivre est très étendue, il ne se dépose aucune trace d'oxyde de cuivre sur les parois du vase lorsqu'on en opère la précipitation.

Lorsque l'oxyde de cuivre est maintenu en dissolution dans une liqueur par un excès d'ammoniaque, il peut complètement en être précipité par l'ébullition avec une dissolution d'hydrate de potasse; mais il est nécessaire de filtrer et de laver aussitôt que possible l'oxyde de cuivre précipité. Si on laisse le tout pendant un temps trop long en contact avec la liqueur ammoniacale, cette dernière dissout de nouveau une portion de l'oxyde et prend une couleur bleuâtre.

On ne doit pas, pour précipiter l'oxyde de cuivre, se servir de carbonate de potasse; en effet, il reste alors en dissolution un peu d'oxyde de cuivre qui ne peut être obtenu qu'en évaporant la liqueur jusqu'à siccité et en calcinant légèrement le résidu de la dessiccation.

On peut aussi, dans une dissolution neutre, précipiter l'oxyde de cuivre au moyen d'une dissolution d'acide oxalique; ce réactif précipite l'oxyde de cuivre presque aussi complètement que l'hydrate de potasse. Mais on doit observer qu'il faut attendre quelque temps pour que le précipité d'oxalate de cuivre se soit bien déposé; en effet, sans cela, la liqueur ne passerait pas complètement claire au travers du filtre. On doit laver le précipité d'oxalate de cuivre avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'acide oxalique. Après l'avoir desséché, on le calcine dans un creuset de porcelaine fermé et on le transforme ainsi en cuivre métallique. Mais comme le cuivre métallique pourrait s'oxyder légèrement pendant le refroidissement, on doit, après l'avoir calciné dans le creuset de porcelaine, le calciner de nouveau dans une atmosphère de gaz hydrogène, l'y laisser refroidir et le peser ensuite. On arrive facilement à un bon résultat en se servant de l'appareil qui a été représenté page 178.

On ne doit pas, au lieu d'acide oxalique, employer le bioxalate de potasse pour opérer la précipitation de l'oxyde de cuivre; le bioxalate de potasse ne précipite pas l'oxyde de cuivre aussi complètement que l'acide oxalique. Les oxalates neutres alcalins ne doivent pas être employés davantage; en effet, un excès de ces combinaisons salines redissout complètement le

précipité qui s'était formé d'abord. — Si l'on veut précipiter l'oxyde de cuivre au moyen de l'acide oxalique pour le séparer des autres oxydes, on ne doit opérer qu'avec précaution et borner son emploi seulement à certains cas.

L'oxyde de cuivre peut très bien être précipité de ces dissolutions, soit neutres, soit acides, au moyen du gaz hydrogène sulfuré. Ce dernier mode de précipitation doit même être préféré à la précipitation par l'hydrate de potasse, parce que le lavage du sulfure de cuivre précipité s'opère très facilement. On fait passer dans la dissolution un courant de gaz hydrogène sulfuré, en continuant jusqu'à ce que la dissolution en soit saturée et jusqu'à ce qu'elle en sente fortement l'odeur. On filtre rapidement le sulfure de cuivre précipité, en ayant soin, dans tous les cas, de ne pas attendre qu'il n'y ait plus d'hydrogène sulfuré libre dans la dissolution. Si on laisse le tout pendant quelque temps en contact et si la dissolution contient de l'acide nitrique libre, ou bien s'il s'y trouve en même temps de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique, l'hydrogène sulfuré libre est rapidement décomposé et une certaine quantité de sulfure de cuivre se dissout. On lave le précipité de cuivre avec de l'eau à laquelle on a ajouté une certaine quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré. On doit laver le sulfure de cuivre rapidement et sans interruption; il est du reste facile à laver. Si on lave le sulfure de cuivre avec de l'eau pure et si on opère ce lavage trop lentement, l'eau de lavage passe, à la vérité, claire au travers du filtre, mais lorsqu'on réunit cette eau de lavage à la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de cuivre, elle prend souvent une coloration brune très prononcée. La cause de cette réaction est que le sulfure de cuivre récemment précipité s'oxyde légèrement au contact de l'air et donne ainsi naissance à du sulfate de cuivre qui se dissout dans l'eau. Si on mélange cette dissolution avec la liqueur que l'on a séparée du sulfure de cuivre par filtration, cette liqueur qui contient de l'hydrogène sulfuré libre, en réagissant sur la dissolution qui contient du sulfate de cuivre, détermine la précipitation d'une petite quantité de sulfure de cuivre; ce qui produit la coloration brune du mélange des deux liqueurs. On évite cet inconvénient en se servant d'une eau de lavage qui tiende en dissolution une petite quantité d'hydrogène sulfuré.

Après avoir desséché le sulfure de cuivre, on ne peut pas en déduire immédiatement la quantité de l'oxyde de cuivre ou celle du cuivre; en effet, par la dessiccation au contact de l'air, ce sulfure de cuivre s'oxyde légèrement. Mais lorsque, après l'avoir desséché, on le mélange avec un peu de soufre en poudre et lorsqu'on calcine fortement le mélange dans un creuset de porcelaine fermé, on obtient un sulfure de cuivre dont la composition correspond assez exactement à la formule Cu_2S et dont on peut déduire la quantité de l'oxyde de cuivre et celle du cuivre. Ce mode de détermination du sulfure de cuivre a été proposé pour la première fois par *Rivot*. Deux calcinations et deux pesées successives, pourvu que l'on ait soin chaque fois d'ajouter un peu de soufre en poudre avant d'opérer

la calcination, ne diffèrent ordinairement que d'à peu près 1 milligramme. La quantité de sulfure de cuivre obtenue ainsi est un peu trop forte. Mais on détermine très exactement la quantité du sulfure de cuivre Cu_2S en opérant la calcination du sulfure de cuivre dans une atmosphère de gaz hydrogène. On se sert pour cela de l'appareil qui a été représenté page 105. On obtient ainsi des résultats qui sont complètement exacts.

Les chimistes que l'odeur du gaz hydrogène sulfuré n'incommode pas trop vivement, font bien de précipiter toujours l'oxyde de cuivre de ses dissolutions au moyen du gaz hydrogène sulfuré, de préférence à l'hydrate de potasse.

On peut aussi précipiter au moyen du sulfure d'ammonium l'oxyde de cuivre de ses dissolutions neutres ou ammoniacales. Mais on doit observer ici que le sulfure de cuivre précipité n'est pas entièrement insoluble dans le sulfure d'ammonium, surtout lorsque ce dernier est d'une couleur jaunâtre. On ne doit donc se servir du sulfure d'ammonium que dans certains cas pour opérer la précipitation de l'oxyde de cuivre. Le sulfure de cuivre, précipité par le sulfure d'ammonium, s'oxyde au contact de l'air encore plus facilement que le sulfure de cuivre précipité par le gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution acide; on doit donc, pour en opérer le lavage, employer de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfure d'ammonium. Lorsqu'on a terminé le lavage, on traite ce sulfure de cuivre comme le sulfure de cuivre précipité par le gaz hydrogène sulfuré. — Le sulfure de potassium et le sulfure de sodium précipitent le cuivre à l'état de sulfure de cuivre plus complètement que le sulfure d'ammonium.

Au lieu d'employer le gaz hydrogène sulfuré, on a proposé de précipiter l'oxyde de cuivre de ses dissolutions à l'état de sulfure de cuivre en faisant bouillir ces dissolutions avec une dissolution d'hyposulfite de soude. On peut assurément, en employant ce sel, obtenir de très bons résultats et précipiter le cuivre à l'état de sulfure de cuivre si complètement que la liqueur filtrée n'en contient plus aucune trace; on a, en outre, l'avantage de pouvoir remplacer l'hydrogène sulfuré par un réactif qui n'a aucune odeur. Mais il faut faire une grande attention à la quantité d'hyposulfite de soude que l'on emploie. Si l'on emploie une quantité trop grande de ce sel, une portion du cuivre n'est pas précipitée, mais elle passe à l'état de protoxyde de cuivre qui se combine avec l'hyposulfite de soude: si l'on emploie un excès considérable du réactif, il peut arriver qu'il ne se précipite même pas de sulfure de cuivre par l'ébullition (ANALYSE QUALITATIVE, page 482). Cette méthode ne doit par conséquent pas être employée.

L'oxyde de cuivre peut très bien, au contraire, être précipité de ses dissolutions à l'état de rhodanure de cuivre et être déterminé ainsi, comme cela a été proposé pour la première fois par *Rivot*. Pour cette précipitation, les dissolutions d'oxyde de cuivre peuvent être légèrement acides; mais elles ne doivent pas être d'une acidité trop prononcée. On ajoute une dissolution aqueuse d'acide sulfureux et on laisse réagir le tout à la tem-

pérature ordinaire ; on peut chauffer légèrement pour accélérer la réaction. On ajoute ensuite une dissolution de rhodanure de potassium, en continuant à en ajouter tant qu'il se produit encore un précipité blanc. On ne doit pas filtrer immédiatement ; mais on doit d'abord laisser reposer le tout pendant quelque temps. On recueille le précipité sur un filtre pesé d'avance, on le lave, on le dessèche à 100° et on le pèse : du poids du rhodanure de cuivre anhydre, on déduit la quantité d'oxyde de cuivre. On peut aussi recueillir le précipité sur un filtre qu'il n'est pas nécessaire de peser d'avance, laver ce précipité, le dessécher, incinérer le filtre, ajouter au précipité un peu de soufre en poudre et calciner le tout dans un petit creuset fermé : le précipité est ainsi transformé en sulfure de cuivre Cu^2S ; mais le résultat ainsi obtenu n'est exact que lorsqu'on opère la calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène. Il faut se servir pour cela de l'appareil représenté page 105.

On obtient, par cette méthode, des résultats très satisfaisants et, pour ceux que l'hydrogène sulfuré incommode beaucoup, ce mode de détermination de l'oxyde de cuivre doit être préféré à la précipitation par l'hydrogène sulfuré. On doit cependant observer que le rhodanure de cuivre n'est pas aussi complètement insoluble que le sulfure de cuivre précipité par l'hydrogène sulfuré : en effet, l'eau qui a servi au lavage du rhodanure de cuivre, devient toujours très légèrement jaunâtre lorsqu'on y ajoute de l'hydrogène sulfuré et très légèrement rougeâtre lorsqu'on y ajoute du sesquichlorure de fer.

On a proposé de précipiter le cuivre de ses dissolutions à l'état d'iodure de cuivre, afin de déduire de la quantité d'iodure de cuivre celle du cuivre. Mais on n'obtient ainsi que des résultats inexacts, parce que l'iodure de cuivre n'est pas complètement précipité et qu'il en reste une quantité assez considérable en dissolution.

Le cuivre peut être séparé complètement de ses dissolutions à l'état métallique au moyen du fer métallique ou du zinc métallique, et on se sert même depuis très longtemps de cette méthode pour déterminer la quantité de cuivre contenue dans une dissolution. Si l'on emploie un grand excès du métal précipitant, il peut, lorsqu'il s'est précipité une quantité considérable de cuivre, se former entre le cuivre et le fer, ou bien entre le cuivre et le zinc, un circuit électrique et, par l'action de ce circuit, une petite portion du fer ou du zinc dissous peut se déposer sur le cuivre précipité et s'y mélanger si intimement, qu'il est alors difficile de le séparer, soit au moyen de l'acide chlorhydrique, soit au moyen de l'acide sulfurique étendu. Pour l'éviter, on doit, ainsi que *Mohr* et *Fresenius* l'ont recommandé, ajouter une quantité plus faible du métal précipitant. La dissolution de cuivre ne doit contenir que de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique ; mais elle ne doit pas contenir d'acide nitrique. Pour opérer la précipitation, on ne doit employer que le zinc et on ne doit pas employer le fer, parce que ce dernier contient toujours de petites quantités de carbone : en outre, le zinc doit être pur et

doit se dissoudre complètement dans les acides étendus, sans laisser aucun résidu. On met la dissolution de cuivre dans une capsule de platine tarée, on y introduit un petit morceau de zinc, et, si la dissolution est neutre, on y ajoute assez d'acide chlorhydrique pour qu'il se produise un dégagement de gaz hydrogène de moyenne intensité : si le dégagement est trop fort, on le ralentit en ajoutant de l'eau. Pendant l'opération, on recouvre la capsule avec un verre de montre. La séparation du cuivre commence immédiatement ; une grande partie du cuivre se dépose sur le platine qu'il recouvre d'une couche compacte, tandis qu'une autre portion se sépare sous la forme d'une masse spongieuse. Au bout de quelques heures, le cuivre est précipité. On doit alors s'assurer si tout le zinc est dissous, en cherchant avec une baguette de verre si on ne peut plus sentir aucun corps dur et en observant si, par l'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, il ne se produit plus un nouveau dégagement de gaz hydrogène. Lorsqu'on s'est convaincu que la totalité du zinc est dissoute, on décante la liqueur claire : ce qui est très facile à exécuter. Cette liqueur claire ne doit plus se colorer en brun par l'action de l'hydrogène sulfuré : en effet, cette coloration n'a lieu que lorsque le cuivre n'a pas été complètement précipité. On verse immédiatement de l'eau chaude dans la capsule et on lave le cuivre jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus aucune réaction indiquant la présence de l'acide chlorhydrique. On décante l'eau pour la séparer du cuivre aussi bien que possible, on enlève le reste de l'eau avec du papier buvard, on dessèche rapidement la capsule à une température de 100°, on laisse refroidir et on pèse. Si l'on n'a pas de capsule de platine, on peut se servir aussi d'un creuset de porcelaine, d'une capsule de porcelaine ou d'une capsule de verre ; mais la réduction du cuivre a lieu plus rapidement dans une capsule de platine. — Ce mode de dosage du cuivre est très rapide et d'une exécution facile : il donne des résultats très exacts et mérite, par suite, à juste titre, d'être recommandé.

La méthode qui a été indiquée par *Fuchs* pour la détermination du sesquioxyde de fer au moyen du cuivre métallique (page 135), peut aussi servir à la détermination de la proportion de cuivre contenue dans les combinaisons du cuivre : en effet, par l'action du cuivre, l'oxyde de cuivre est transformé en protoxyde de cuivre ; il se dissout donc autant de cuivre que la substance en contenait.

Levol a apporté à cette méthode une légère modification. Ce chimiste conseille d'introduire la dissolution qui contient l'oxyde de cuivre dans un flacon à large goulot qui puisse être fermé hermétiquement au moyen d'un bouchon à l'émeri, de sursaturer cette dissolution par l'ammoniaque, de manière qu'elle soit bien limpide, d'ajouter de l'eau bouillie de manière à remplir le flacon, d'y introduire une lame de cuivre pur pesée d'avance, et de fermer le flacon. On abandonne le tout au repos jusqu'à ce que la liqueur soit devenue complètement incolore ; on enlève la lame de cuivre, on en opère rapidement le lavage, on la dessèche et on en détermine le

poids. La différence entre le poids de la lame de cuivre avant l'expérience et son poids après l'expérience indique la proportion de cuivre contenue dans la substance à analyser. — Cette méthode ainsi modifiée a le grand avantage qu'on peut s'en servir pour tous les sels de cuivre, quel que soit l'acide qu'ils contiennent, lors même que ce serait de l'acide nitrique, et naturellement aussi lorsqu'ils contiennent de l'acide libre, ce qui ne pouvait pas avoir lieu dans la méthode primitive de *Fuchs*. Mais elle a l'inconvénient qu'elle exige un temps très long. Si la liqueur contenait un gramme environ d'oxyde de cuivre et si on emploie une lame de cuivre de 4 à 5 grammes, il faut environ quatre jours pour que l'essai soit terminé. La quantité d'ammoniaque ajoutée doit être suffisante pour que le sel de protoxyde de cuivre qui se forme puisse rester dissous. Des expériences positives ont cependant démontré que les résultats obtenus par cette méthode ne sont pas très exacts et que la quantité de cuivre qu'elle indique est plus grande que celle que l'on devrait réellement obtenir.

Lorsque l'oxyde de cuivre est en dissolution dans l'acide nitrique et lorsque la dissolution ne contient aucune autre substance fixe, on n'a besoin que d'évaporer le tout jusqu'à siccité et de calciner la masse desséchée; il reste comme résidu de l'oxyde de cuivre complètement pur dont on détermine le poids.

Si une dissolution qui contient de l'oxyde de cuivre contient en même temps des substances organiques, mais ne contient aucune substance inorganique fixe, on doit, pour y déterminer le cuivre, évaporer jusqu'à siccité et calciner avec précaution au contact de l'air le résidu de l'évaporation jusqu'à ce que le carbone de la substance organique soit oxydé aussi complètement que possible, de manière qu'il ne reste plus comme résidu que de l'oxyde de cuivre complètement pur. Pour être plus sûr du résultat, on fait bien d'humecter avec de l'acide nitrique l'oxyde de cuivre ainsi obtenu, de chauffer le tout d'abord avec précaution et de calciner ensuite fortement pour effectuer l'oxydation complète de la petite quantité de carbone, de cuivre et de protoxyde de cuivre que le bioxyde de cuivre pourrait encore contenir.

Outre ces méthodes, il existe plusieurs méthodes d'analyse volumétrique très convenables pour déterminer le cuivre; nous ne citerons ici en particulier que celle de *Fleitmann*. La dissolution qui contient le composé cuivrique et qui ne doit pas contenir d'acide nitrique, doit être additionnée d'un excès de zinc ou de fer; le cuivre est ainsi précipité; on le lave avec soin, surtout lorsque la précipitation a été opérée au moyen du fer; ce lavage s'effectue avec facilité de la manière qui a été indiquée précédemment. Au lieu de dessécher le cuivre et d'en déterminer le poids, on le dissout dans une dissolution acide de sesquichlorure de fer. La dissolution s'opère très rapidement; un atome de sesquichlorure de fer donne deux atomes de protochlorure de fer ou de protoxyde de fer que l'on peut déterminer par l'hypermanganate de potasse.

Lorsque le cuivre se trouve à l'état métallique dans une combinaison,

on le dissout dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale. La dissolution contient de l'oxyde de cuivre dont on opère la précipitation par les procédés indiqués ; du poids de l'oxyde de cuivre, on déduit la quantité de cuivre métallique.

DOSAGE DU PROTOXYDE DE CUIVRE.

Si une substance contient du protoxyde de cuivre, on la traite par l'acide nitrique pour y transformer le protoxyde de cuivre en bioxyde de cuivre dont on opère la détermination par l'une des méthodes indiquées ; de la quantité du bioxyde de cuivre, on déduit celle du protoxyde de cuivre contenu dans la substance.

Si une dissolution contient du protochlorure de cuivre et si on expose cette dissolution au contact de l'air après y avoir ajouté un excès d'acide chlorhydrique, le protochlorure de cuivre peut se transformer spontanément au bout de quelque temps en bichlorure de cuivre ; on peut ensuite, dans la dissolution, précipiter le cuivre à l'état de bioxyde de cuivre au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse. — On peut opérer encore plus rapidement l'oxydation du protochlorure de cuivre, en le faisant chauffer avec de l'acide nitrique étendu ; on obtient ainsi une dissolution de bichlorure de cuivre et de nitrate de bioxyde de cuivre dont on peut séparer le cuivre à l'état de bioxyde de cuivre.

SÉPARATION DES OXYDES DU CUIVRE.

Séparation du bioxyde de cuivre et de l'oxyde de bismuth.

La méthode la plus exacte pour séparer le bioxyde de cuivre de l'oxyde de bismuth est d'ajouter d'acide chlorhydrique la dissolution nitrique des deux oxydes, d'ajouter une grande quantité d'eau et de précipiter ainsi le bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth. Si la dissolution est très acide, on doit l'évaporer au bain-marie pour la concentrer et pour en séparer une portion de l'acide avant d'y ajouter de l'eau. Dans la liqueur filtrée, on détermine le cuivre au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de cuivre que l'on doit calciner dans une atmosphère de gaz hydrogène. Les résultats obtenus sont très exacts. — Si la dissolution contient de l'acide sulfurique, on ne peut pas bien déterminer le bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth (page 234). Il faut alors réduire au moyen du cyanure de potassium le chlorure basique de bismuth à l'état de bismuth métallique.

Autrefois, on opérait la séparation du bioxyde de cuivre et de l'oxyde de bismuth au moyen du carbonate d'ammoniaque ; si on ajoute un excès de ce dernier sel à la dissolution des deux oxydes, l'oxyde de cuivre reste dissous, tandis que l'oxyde de bismuth est précipité. On ne doit pas opérer la filtration immédiatement après avoir ajouté le carbonate d'ammo-

niaque ; mais on doit laisser reposer le tout pendant quelque temps dans un endroit chaud, afin que l'oxyde de bismuth puisse se déposer complètement. Pendant que l'oxyde de bismuth est sur le filtre et pendant qu'il est encore humide, il est bon de l'arroser avec une dissolution étendue de carbonate d'ammoniaque pour en séparer les dernières traces d'oxyde de cuivre, mais il n'est pas facile d'arriver à en opérer la séparation complète ; l'oxyde de bismuth ainsi purifié est ensuite calciné et pesé. On chauffe légèrement la liqueur filtrée pour en séparer l'excès de carbonate d'ammoniaque et on y précipite le bioxyde de cuivre, soit au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, soit au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

D'après *Schneider*, cette méthode ne donne de bons résultats que lorsque, après avoir décanté avec soin la dissolution cuivrique, on dissout dans l'acide nitrique l'oxyde de bismuth précipité pour le séparer de nouveau de cette dissolution au moyen du carbonate d'ammoniaque et lorsqu'on répète cette opération deux ou trois fois.

D'après *Haidlen* et *Fresenius*, on peut opérer la séparation du bioxyde de cuivre et de l'oxyde de bismuth au moyen du cyanure de potassium qui, lorsqu'on en ajoute un excès, dissout l'oxyde de cuivre. Si la dissolution contient une grande quantité d'acide libre, on la neutralise approximativement par le carbonate de potasse sans cependant la neutraliser complètement. On transforme le cyanure double de cuivre et de potassium dissous en bichlorure de cuivre en le faisant bouillir pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique additionné d'acide nitrique et on précipite dans la dissolution le cuivre au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse.

On peut aussi séparer complètement les combinaisons sulfurées des deux métaux au moyen d'une dissolution de cyanure de potassium. La dissolution de cyanure de potassium dissout complètement le sulfure de cuivre, tandis que le sulfure de bismuth reste insoluble.

Si le cuivre et le bismuth se rencontrent ensemble dans un alliage, le meilleur moyen d'opérer leur séparation est de faire chauffer l'alliage dans un courant de gaz chlore. Le chlorure de bismuth passe à la distillation tandis qu'il reste comme résidu un mélange de bichlorure de cuivre et de protochlorure de cuivre. Pour opérer la volatilisation complète du chlorure de bismuth, une chaleur assez intense est nécessaire. On fait passer ce chlorure de bismuth dans un vase contenant de l'eau dans laquelle il se dissout et on le détermine à l'état de chlorure basique de bismuth. — On dissout dans l'eau le chlorure de cuivre qui reste comme résidu et, pour être sûr que tout le protochlorure de cuivre soit dissous, on ajoute de l'acide nitrique. Dans la dissolution, on précipite l'oxyde de cuivre au moyen d'une dissolution de potasse ou au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Séparation de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de plomb.

Lorsque l'oxyde de plomb se trouve dans une dissolution en même temps que l'oxyde de cuivre, on ne peut pas les séparer l'un de l'autre, en ajoutant à la dissolution un excès de dissolution d'hydrate de potasse; en effet l'oxyde de cuivre qui reste comme résidu, contient toujours une quantité considérable d'oxyde de plomb que l'on ne peut pas séparer de l'oxyde de cuivre, quel que soit l'excès de dissolution de potasse que l'on ajoute, même lorsqu'on fait bouillir plusieurs fois avec une nouvelle quantité de dissolution d'hydrate de potasse l'oxyde de cuivre qui reste comme résidu. Cette méthode doit, par suite, être rejetée même lorsqu'on ne veut obtenir que des résultats approximatifs.

La meilleure manière de séparer l'oxyde de cuivre de l'oxyde de plomb est de traiter la dissolution par l'acide sulfurique étendu et l'alcool, en opérant comme pour la séparation de l'oxyde de cadmium et de l'oxyde de plomb (page 229). On filtre pour séparer le sulfate de plomb, on chauffe légèrement la liqueur filtrée pour en chasser l'alcool et on précipite l'oxyde de cuivre au moyen du gaz hydrogène sulfuré. Lorsque la dissolution a contenu de l'alcool, l'oxyde de cuivre est précipité par l'hydrate de potasse moins complètement que par l'hydrogène sulfuré.

On se sert souvent de carbonate d'ammoniaque pour séparer l'oxyde de cuivre de l'oxyde de plomb. Cependant la séparation de ces deux oxydes ne s'effectue pas au moyen du carbonate d'ammoniaque aussi bien qu'au moyen de l'acide sulfurique étendu et de l'alcool; en effet, même lorsqu'on emploie un grand excès de carbonate d'ammoniaque, le carbonate de plomb qui se précipite, contient toujours un peu d'oxyde de cuivre qui le colore en vert. Si, pendant que le carbonate de plomb est sur le filtre, on l'arrose avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, il se redissout un peu d'oxyde de cuivre; mais il est très difficile de séparer entièrement du carbonate de plomb les dernières traces d'oxyde de cuivre; on y arriverait certainement en dissolvant dans l'acide nitrique le carbonate de plomb précipité, en le précipitant de nouveau de cette dissolution au moyen du carbonate d'ammoniaque et en répétant cette opération deux ou trois fois.

On peut encore séparer l'oxyde de cuivre de l'oxyde de plomb en transformant les deux oxydes en chlorures au moyen de l'acide chlorhydrique et en les séparant au moyen de l'alcool concentré dans lequel le chlorure de plomb est insoluble; on lave ensuite ce chlorure de plomb avec de l'alcool. Dans la dissolution alcoolique, on ne peut pas précipiter complètement l'oxyde de cuivre au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse. On doit évaporer la dissolution jusqu'à siccité pour en chasser l'alcool, dissoudre dans une grande quantité d'eau le bichlorure de cuivre qui reste comme résidu et précipiter, dans cette dissolution, le cuivre au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de cuivre.

Cette méthode, sous le rapport de l'exactitude, ne vient cependant qu'après la méthode dans laquelle on sépare les deux oxydes au moyen de l'acide sulfurique étendu et de l'alcool.

On peut aussi séparer l'oxyde de cuivre de l'oxyde de plomb au moyen du cyanure de potassium, en opérant comme pour la séparation de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de bismuth (page 261).

On a proposé, dans ces derniers temps, de séparer l'oxyde de cuivre de l'oxyde de plomb au moyen du chlore gazeux. Lorsque la dissolution est acide, on la neutralise par un carbonate alcalin, on ajoute de l'acétate de soude, on fait chauffer la dissolution et, pendant qu'elle est chaude, on y fait passer un courant de gaz chlore; le plomb est ainsi complètement précipité à l'état d'oxyde puce de plomb (page 227); mais il se précipite en même temps une quantité considérable d'oxyde de cuivre. Cette méthode ne doit donc pas être employée.

Séparation du bioxyde de cuivre et de l'oxyde de cadmium.

On peut, d'après *Stromeyer*, séparer l'oxyde de cuivre de l'oxyde de cadmium, en ajoutant à la dissolution des deux oxydes un excès de carbonate d'ammoniaque. Il se précipite ainsi du carbonate de cadmium, tandis que l'oxyde de cuivre et une petite quantité d'oxyde de cadmium restent dissous. Si l'on expose cette dissolution au contact de l'air, le carbonate d'ammoniaque s'évapore et l'oxyde de cadmium se dépose presque complètement, tandis que l'oxyde de cuivre reste dissous.

D'après *Haidlen et Fresenius*, on peut opérer au moyen du cyanure de potassium la séparation de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de cadmium. On ajoute à la dissolution des deux oxydes du cyanure de potassium jusqu'à ce que le précipité formé d'abord se soit redissous, et on fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution qui contient du cyanure double de cuivre et de potassium et du cyanure double de cadmium et de potassium. Le cadmium est ainsi complètement précipité à l'état de sulfure de cadmium, tandis que le cuivre reste entièrement dissous à l'état de sulfure de cuivre lorsqu'on a soin de séparer par l'action de la chaleur l'excès d'hydrogène sulfuré et d'ajouter encore un peu de cyanure de potassium. On peut alors séparer le cuivre de cette dissolution à l'état de sulfure de cuivre en ajoutant de l'acide chlorhydrique; mais il vaut mieux faire bouillir la dissolution avec de l'acide chlorhydrique additionné d'acide nitrique jusqu'à ce que tout l'acide cyanhydrique soit chassé; on précipite ensuite l'oxyde de cuivre au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse.

On peut très bien séparer l'oxyde de cadmium de l'oxyde de cuivre au moyen du rhodanure de potassium. On ajoute de l'acide sulfureux à la dissolution et on précipite l'oxyde de cuivre de la manière indiquée page 256. Dans la dissolution filtrée et séparée ainsi du rhodanure de cuivre, on précipite l'oxyde de cadmium, soit au moyen du gaz hydrogène sulfuré, soit au moyen du carbonate de potasse.

Séparation de l'oxyde de cuivre, des oxydes de l'urane, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer, du manganèse, des oxydes terreux et des oxydes alcalins.

La méthode que l'on suit le plus ordinairement pour séparer l'oxyde de cuivre des oxydes indiqués ci-dessus, consiste à faire passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution additionnée d'une petite quantité d'acide libre ; par l'action du gaz hydrogène sulfuré, l'oxyde de cuivre se sépare seul à l'état de sulfure de cuivre, tandis que tous les autres oxydes restent dissous.

Ce mode de séparation présente un grand degré de certitude et donne des résultats très exacts. Le sulfure de cuivre ainsi précipité est traité comme cela a été indiqué page 256. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de cuivre, on détermine les oxydes qui y sont contenus au moyen des méthodes qui ont été décrites avec détail dans les chapitres précédents. Ordinairement, on commence par chauffer légèrement la dissolution pour en chasser l'hydrogène sulfuré qui y est dissous, à moins que l'on n'ait l'intention de séparer au moyen du sulfure d'ammonium quelques-uns des oxydes qui se trouvent dans la dissolution, après avoir préalablement saturé cette dissolution par l'ammoniaque.

Si une dissolution contient de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de zinc, on réussit également à opérer leur séparation complète au moyen du gaz hydrogène sulfuré, mais seulement lorsqu'on a préalablement ajouté à la dissolution des deux oxydes une quantité considérable d'acide chlorhydrique ou mieux d'acide sulfurique étendu. Comme on négligeait autrefois cette précaution et comme on n'ajoutait pas à la dissolution une quantité suffisante d'acide libre, on rejetait quelquefois comme inexacte cette méthode de séparation du cuivre et du zinc au moyen de l'hydrogène sulfuré. Elle donne cependant des résultats exacts lorsque, après avoir ajouté une quantité suffisante d'acide libre, on fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution jusqu'à ce que cette dissolution sente fortement l'odeur de ce gaz ; on filtre immédiatement, en ayant soin que, pendant la filtration, la liqueur sente toujours l'hydrogène sulfuré ; on lave tout de suite le sulfure de cuivre précipité, en prenant pour eau de lavage de l'eau à laquelle on a mélangé une assez grande quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré. La filtration et le lavage doivent se suivre immédiatement sans interruption. Lorsqu'on a observé toutes ces précautions, on peut très bien séparer entièrement l'oxyde de cuivre de l'oxyde de zinc au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

La séparation de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de zinc peut aussi être opérée par la méthode qui a été indiquée page 185 pour la séparation de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de zinc ; on mélange les deux oxydes avec du charbon et on calcine le mélange à une température rouge intense ; le zinc se volatilise ainsi. On peut aussi chauffer le mélange dans un petit

creuset de porcelaine à une température rouge blanc pendant plus d'une demi-heure au moyen d'un petit chalumeau à gaz et opérer ainsi la volatilisation du zinc. — En chauffant les alliages de cuivre et de zinc (laiton et tombac) dans un petit creuset de porcelaine sous une couche de charbon en poudre au moyen d'un petit chalumeau à gaz à une température rouge suffisamment maintenue, le zinc peut se volatiliser assez complètement pour que cette méthode puisse servir à une séparation quantitative des deux métaux.

On peut cependant opérer plus facilement et avec un plus grand degré de certitude la séparation de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de zinc au moyen du rhodanure de potassium, ainsi que *Rivot* l'a proposé le premier. On ajoute de l'acide sulfureux à la dissolution et on précipite le cuivre de la manière indiquée page 257. Dans la liqueur filtrée, on précipite ensuite l'oxyde de zinc de la manière ordinaire au moyen du carbonate de soude.

On peut de la même manière séparer au moyen du rhodanure de potassium l'oxyde de cuivre de toutes les bases indiquées, à l'exception cependant des oxydes alcalins. On peut aussi opérer facilement par ce moyen la séparation de l'oxyde de cuivre et du sesquioxyde de fer : en effet, le sesquirhodanure de fer peut avec beaucoup de facilité être séparé complètement du rhodanure blanc de cuivre par des lavages.

Comme l'oxyde de cuivre se dissout très facilement dans un excès d'ammoniaque, on était dans l'habitude de le séparer au moyen de l'ammoniaque des oxydes qui sont complètement insolubles dans l'ammoniaque. On séparait ordinairement surtout par ce procédé le bioxyde de cuivre du sesquioxyde de fer ; mais le sesquioxyde de fer séparé de cette manière contient une quantité d'oxyde de cuivre qui n'est pas peu considérable et qu'un excès d'ammoniaque, quelque grand qu'il soit, ne peut pas séparer complètement. Si l'on dissolvait dans un acide le sesquioxyde de fer précipité par l'action de l'ammoniaque dans une dissolution qui contient de l'oxyde de cuivre, si on le précipitait de nouveau par l'action de l'ammoniaque et si on répétait plusieurs fois cette opération, on pourrait, avec beaucoup de peine, arriver à obtenir le sesquioxyde de fer exempt de bioxyde de cuivre. On ne peut pas davantage séparer complètement l'oxyde de cuivre du sesquioxyde de fer en faisant bouillir pendant quelque temps le mélange avec une dissolution de chlorure d'ammonium que l'on ajoute à la dissolution des deux oxydes après l'avoir sursaturée par l'ammoniaque. — On peut au contraire sans difficulté opérer dans une dissolution acide la séparation des deux oxydes au moyen du gaz hydrogène sulfuré. Mais on doit, dans ce cas, se rappeler que le gaz hydrogène sulfuré transforme le sesquioxyde de fer en protoxyde de fer et que le fer est contenu à cet état dans la liqueur séparée du sulfure de fer par filtration, lorsqu'on a séparé l'hydrogène sulfuré dissous en faisant chauffer la liqueur pendant quelque temps. — On a déjà fait remarquer qu'on peut aussi effectuer très facilement au moyen

du rhodanure de potassium la séparation de l'oxyde de cuivre et du sesquioxyde de fer.

La séparation complète du bioxyde de cuivre et de l'alumine ne peut, pas plus que celle du bioxyde de cuivre et du sesquioxyde de fer, être opérée au moyen de l'ammoniaque. On ne peut pas non plus séparer de l'alumine exempte de bioxyde de cuivre en ajoutant du chlorure d'ammonium à la dissolution des deux oxydes, en sursaturant par l'ammoniaque et en faisant bouillir pendant quelque temps. L'alumine conserve toujours une petite pointe de verdâtre qu'elle peut perdre lorsqu'on la fait bouillir de nouveau avec une dissolution de chlorure d'ammonium ; cependant on ne peut pas l'obtenir entièrement exempte de cuivre.

Il n'est pas non plus possible de séparer le bioxyde de cuivre de l'alumine, ni du sesquioxyde de fer, dans une dissolution neutre (ou dans une dissolution préalablement neutralisée par l'ammoniaque lorsqu'elle était acide), en ajoutant à la dissolution de l'acétate de soude et en faisant bouillir le tout. L'alumine et le sesquioxyde de fer qui se précipitent ainsi contiennent du bioxyde de cuivre ; le sesquioxyde de fer notamment en contient des quantités considérables, ce qui vient de ce que l'acétate de cuivre contenu dans une dissolution étendue se décompose spontanément lorsqu'on fait bouillir cette dissolution.

Les oxydes qui sont solubles dans une dissolution d'hydrate de potasse, ne peuvent pas toujours être séparés de l'oxyde de cuivre par ce moyen. Ainsi, par exemple, il n'est pas possible de séparer l'oxyde de zinc de l'oxyde de cuivre au moyen d'un très grand excès de dissolution de potasse, même lorsqu'on fait réagir seulement à la température ordinaire la dissolution de potasse sur la dissolution qui contient les deux oxydes : le bioxyde de cuivre est bien complètement précipité, mais il contient de l'oxyde de zinc qui s'est précipité en même temps. On commettrait donc une grande faute si, afin d'opérer l'analyse quantitative du laiton, on traitait par une dissolution de potasse la dissolution de cet alliage. — On a déjà fait observer précédemment, page 262, que l'on ne peut pas séparer le bioxyde de cuivre de l'oxyde de plomb au moyen d'une dissolution de potasse.

On peut, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, séparer l'oxyde de cuivre, non-seulement des oxydes de l'urane, du nickel, du cobalt, du fer et du manganèse et même de l'oxyde de zinc, mais aussi des oxydes terreux et des oxydes alcalins. Pour ce qui concerne cependant la séparation de la baryte et de l'oxyde de cuivre, on préfère, dans la plupart des cas, l'opérer au moyen de l'acide sulfurique ; dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfate de baryte, on précipite l'oxyde de cuivre.

On pourrait bien, comme pour la séparation du bioxyde de cuivre et des autres oxydes terreux, séparer d'abord le bioxyde de cuivre au moyen du gaz hydrogène sulfuré et précipiter ensuite la baryte par l'acide sulfurique ; mais lorsque la dissolution contient de l'acide nitrique ou lorsqu'elle contient en même temps de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique, il pourrait arriver que, par l'action de ces acides sur

L'hydrogène sulfuré, il se produise des traces d'acide sulfurique et que, par suite, il se forme un peu de sulfate de baryte qui se précipiterait avec le sulfure de cuivre. — La strontiane et la chaux peuvent être séparées de l'oxyde de cuivre, soit au moyen de l'hydrogène sulfuré, soit au moyen de l'acide sulfurique étendu et de l'alcool, en opérant comme il a été indiqué pour la séparation de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de cuivre (page 262). Si on veut précipiter l'oxyde de cuivre dans la liqueur filtrée et séparée ainsi des sulfates terreux, il est bon de faire chauffer légèrement la dissolution pour en chasser l'alcool.

Séparation de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de plomb, des oxydes de l'urane, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer, du manganèse, des oxydes terreux et des oxydes alcalins.

Si l'oxyde de plomb et le bioxyde de cuivre se trouvent dans une dissolution en même temps que les oxydes indiqués plus haut, on doit rendre la dissolution acide, en employant de préférence l'acide nitrique, et précipiter simultanément dans la dissolution acide l'oxyde de plomb et l'oxyde de cuivre au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfures. Après avoir desséché les sulfures précipités, on les traite par l'acide nitrique fumant, comme cela a été indiqué pour le sulfure de plomb seul (page 224). On sépare ensuite le sulfate de plomb du sulfate de cuivre, de préférence au moyen de l'alcool étendu (page 262).

Si, outre l'oxyde de plomb, la dissolution ne contient aucun oxyde alcalino-terreux, ni aucune autre base qui forme avec l'acide sulfurique des combinaisons insolubles ou peu solubles, on peut séparer d'abord de la dissolution l'oxyde de plomb à l'état de sulfate de plomb au moyen d'un excès d'acide sulfurique étendu avec addition d'alcool; dans la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde de cuivre au moyen de l'hydrogène sulfuré ou au moyen du rhodanure de potassium, puis on détermine les autres bases. Si l'on veut, dans ce cas, opérer la précipitation de l'oxyde de cuivre au moyen du gaz hydrogène sulfuré, il est bon de chasser d'abord l'alcool de la liqueur en la chauffant légèrement.

Pour doser l'oxyde de cuivre dans ses combinaisons, *Pelouze* a proposé de se servir d'une méthode qui s'appuie sur ce que, dans une dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre, le cuivre est précipité à l'état de sulfure de cuivre antérieurement à la plupart des autres métaux. Il considère cette méthode comme applicable, non-seulement à l'analyse des monnaies et des alliages du cuivre, mais aussi à la détermination du cuivre dans les sels de cuivre du commerce et dans les minéraux qui contiennent du cuivre. Si la combinaison à analyser contient une quantité considérable de fer, il faut transformer complètement dans la dissolution le fer en sesquioxyde de fer, précipiter le sesquioxyde de fer au moyen d'un excès d'ammoniaque, filtrer et déterminer dans la liqueur ammoniacale filtrée la proportion du cuivre. Cependant le résultat ainsi obtenu est tant soit peu inexact : en effet, par l'action de l'ammoniaque, il se

précipite avec le sesquioxyde de fer une certaine quantité de bioxyde de cuivre (page 265).

XXVIII. — ARGENT.

DOSAGE DE L'ARGENT ET DE L'OXYDE D'ARGENT.

L'oxyde d'argent peut être séparé des autres substances et peut être dosé avec une plus grande facilité et avec une plus grande exactitude que beaucoup d'autres oxydes. Lorsque l'oxyde d'argent se trouve dans une dissolution, on le précipite au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent qui est insoluble. On n'a, dans ce cas, aucune autre précaution à observer que de rendre acide la dissolution au moyen d'une petite quantité d'acide nitrique, avant d'opérer la précipitation du chlorure d'argent; dans une dissolution neutre, le chlorure d'argent formé ne se dépose pas aussi bien. Si la dissolution qui contient l'oxyde d'argent est fortement concentrée, on ne doit pas la traiter par l'acide chlorhydrique très concentré, parce qu'un excès d'acide pourrait dissoudre une légère trace de chlorure d'argent qui se précipiterait cependant si l'on étendait d'eau la dissolution.

Pour opérer la précipitation de l'oxyde d'argent, il vaut mieux se servir de l'acide chlorhydrique que des dissolutions de chlorure de potassium, de chlorure de sodium ou de chlorure d'ammonium; en effet, ces dissolutions salines, surtout la dernière, même lorsqu'elles sont assez étendues, dissolvent des traces de chlorure d'argent, surtout lorsqu'on en ajoute une grande quantité. Les dissolutions concentrées des chlorures alcalins dissolvent une quantité beaucoup plus grande de chlorure d'argent et peuvent, lorsqu'on en ajoute une grande quantité, finir par le dissoudre tout à fait. Lorsque, dans la précipitation du chlorure d'argent, on ne peut pas éviter la présence d'une grande quantité de chlorure d'ammonium, de chlorure de potassium ou de chlorure de sodium, ce qui peut arriver quelquefois, il est bon d'ajouter de l'acide nitrique à la liqueur filtrée et séparée ainsi du chlorure d'argent: on évapore ensuite presque jusqu'à siccité et on verse encore une fois de l'acide nitrique sur le résidu: si l'on chauffe alors le tout, les chlorures alcalins se transforment en nitrates, tandis que la petite quantité de chlorure d'argent ne subit pas de modification et ne se dissout pas lorsqu'on étend d'une quantité d'eau convenable (Gay-Lussac et Liebig).

Avant de filtrer pour séparer de la liqueur le précipité de chlorure d'argent, on doit bien agiter le tout (si cela est possible, on doit même secouer le chlorure d'argent). Il existe peu de précipités sur lesquels la précaution de bien agiter et de bien secouer exerce une aussi grande

influence que sur le chlorure d'argent; ce sel se rassemble ainsi facilement en flocons caillébottés, de manière que, lorsque la liqueur surnageante s'est complètement éclaircie, on peut, par décantation, la séparer presque entièrement du précipité caillébotté qui n'en retient qu'une très petite quantité. On a proposé, par suite, de ne pas filtrer le précipité de chlorure d'argent lorsqu'il est en quantité très considérable, mais de le recueillir dans une petite capsule de porcelaine tarée, après en avoir séparé la liqueur par décantation, et de le laver complètement par décantation. Si l'on ne veut pas se servir de l'eau de lavage pour y rechercher ultérieurement d'autres substances, on peut laver jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus la plus légère opalinité lorsqu'on y ajoute une petite quantité de nitrate d'argent. Après avoir décanté aussi bien que possible la dernière eau de lavage, on dessèche le précipité de chlorure d'argent dans la capsule tarée. Si le chlorure d'argent est en petite quantité, il vaut cependant mieux recueillir le chlorure d'argent sur un filtre. Après avoir bien agité, on chauffe le tout modérément, parce que les dernières portions de chlorure d'argent en suspension se rassemblent bien mieux; cependant, même si l'on ne chauffe pas, le chlorure d'argent se dépose complètement au bout de quelque temps; mais il faut, alors, avant de filtrer, laisser reposer le tout pendant environ douze heures. Après la filtration, on doit laver le précipité, d'abord avec de l'eau qui ait été rendue très légèrement acide par l'addition d'une très petite quantité d'acide nitrique. En effet, si on commence par laver le chlorure d'argent avec de l'eau pure, il arrive quelquefois qu'une petite quantité de chlorure d'argent passe au travers du filtre avec la première eau de lavage et la rende faiblement laiteuse; cette petite quantité de chlorure d'argent forme une sorte de nuage à la surface de la liqueur filtrée; mais ce phénomène ne se présente que dans les premiers moments du lavage du précipité; pendant le reste de la filtration, l'eau de lavage passe claire au travers du filtre. L'eau de lavage ne devient pas laiteuse dans tous les cas; elle ne devient surtout pas laiteuse lorsqu'on chauffe fortement la liqueur avant de filtrer et on peut toujours éviter que l'eau de lavage devienne laiteuse en la rendant un peu acide dans les premiers moments du lavage, ainsi que cela a déjà été observé, ou mieux en filtrant la liqueur pour la séparer du chlorure d'argent, et en traitant ce dernier par de l'eau chaude dans le vase même dans lequel la précipitation a été opérée; on agite ensuite fortement le chlorure d'argent avec l'eau chaude, on rassemble tout le chlorure d'argent, on verse l'eau sur le filtre, on agite de nouveau le chlorure d'argent avec de l'eau chaude, et on recommence jusqu'à ce que le lavage du chlorure d'argent soit complètement opéré. Si on transporte alors le chlorure d'argent sur le filtre, la liqueur ne passe ordinairement plus laiteuse.

Le chlorure d'argent doit être recueilli sur un filtre de petite dimension. Après qu'il a été lavé, on le dessèche avec soin et on l'enlève du filtre aussi bien que possible. On incinère le filtre dans un petit creuset de por-

celaine taré : comme la cendre pourrait contenir une trace d'argent réduit à l'état métallique, on la traite par une ou deux gouttes d'eau régale et on évapore jusqu'à siccité; on introduit dans le creuset le chlorure d'argent desséché, et on le fait fondre en chauffant légèrement; après le refroidissement, on pèse le creuset. Lorsqu'on n'a pas eu soin, en desséchant le chlorure d'argent, de lui enlever toute son humidité, il se produit, lorsqu'on veut le faire fondre, des soubresauts qui peuvent déterminer une perte; ce que l'on doit éviter. Du poids du chlorure d'argent fondu, on déduit la quantité de l'oxyde d'argent ou celle de l'argent.

On peut cependant déterminer avec autant d'exactitude la quantité du chlorure d'argent en le recueillant sur un filtre pesé d'avance, en le lavant avec soin et en le desséchant à une température de 100°.

Comme le chlorure d'argent peut être réduit avec facilité à l'état d'argent métallique au moyen du gaz hydrogène, on peut, après l'avoir fait fondre dans un creuset de porcelaine taré et après en avoir déterminé le poids, en opérer la réduction en le faisant chauffer jusqu'au rouge dans le même creuset dans lequel on fait passer, pendant qu'il est rouge, un courant de gaz hydrogène. On se sert pour cela de l'appareil représenté page 178. On obtient très exactement de cette manière la quantité d'argent contenue dans le chlorure d'argent. Dans quelques cas, il est important d'essayer de cette manière si le chlorure d'argent obtenu est pur. Du reste, la réduction du chlorure d'argent à l'état d'argent métallique est la méthode la meilleure et la plus commode de nettoyer le creuset de porcelaine. En effet, après que le chlorure d'argent est transformé en argent métallique, on peut facilement enlever ce dernier au moyen de l'acide nitrique qui le dissout.

Pour opérer la réduction du chlorure d'argent fondu, on se sert ordinairement d'un morceau de zinc ou de fer que l'on place à la surface du chlorure d'argent fondu, en ayant soin de recouvrir le tout d'une certaine quantité d'eau; l'argent se sépare ainsi à l'état métallique. Cependant il vaut mieux opérer cette réduction au moyen du gaz hydrogène, parce qu'elle s'effectue ainsi en très peu de temps.

Lorsqu'on expose le chlorure d'argent à la lumière du jour et surtout à la lumière solaire, il perd sa couleur blanche. Il faut donc, lorsqu'on filtre pour séparer le chlorure d'argent de la liqueur dans laquelle il a été précipité et lorsqu'on le dessèche, avoir soin de le tenir à l'abri de l'action de la lumière solaire, bien qu'on ne puisse pas cependant, même au moyen d'une balance exacte, déterminer la perte de poids que subit le chlorure d'argent en devenant noir.

On peut aussi précipiter l'argent de ses dissolutions au moyen de l'acide cyanhydrique à l'état de cyanure d'argent qui est, comme le chlorure d'argent, insoluble dans l'acide nitrique étendu. On emploie pour cela l'acide cyanhydrique à l'état de dissolution dans l'eau ou dans l'alcool étendu. Pour la précipitation et la filtration du cyanure d'argent, on doit observer les mêmes précautions que pour celles du chlorure d'argent auquel

il ressemble en outre beaucoup par son aspect. Mais, pour opérer la détermination de la quantité du cyanure d'argent, on doit toujours le recueillir sur un filtre pesé d'avance et le dessécher à 100° : après qu'il a été ainsi desséché, on le pèse. Du poids ainsi obtenu, on déduit celui du métal ou de l'oxyde.

Au lieu d'acide cyanhydrique libre, on se sert aussi de cyanure de potassium. La dissolution de cyanure de potassium opère en effet la précipitation de l'argent à l'état de cyanure d'argent ; mais le cyanure d'argent précipité est dissous par un excès de cyanure de potassium. On ajoute alors avec précaution de l'acide nitrique étendu jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès ; ce qui détermine la précipitation complète du cyanure d'argent. On chauffe le tout et on traite le précipité de la manière qui vient d'être indiquée.

Comme, par l'action seule de la chaleur sur la plupart des combinaisons salines de l'oxyde d'argent, l'argent peut très facilement en être réduit, on peut, dans beaucoup de combinaisons, déterminer la quantité d'argent en calcinant avec précaution ces combinaisons au contact de l'air sur un verre de montre ou mieux dans un petit creuset de porcelaine. Il reste comme résidu de l'argent métallique que l'on ne peut pas faire fondre en le chauffant au-dessus d'une lampe.

On détermine de cette manière la quantité d'argent qui peut être contenue sous forme d'oxyde dans des composés organiques. On combine ordinairement de préférence avec l'oxyde d'argent les acides organiques ou les substances organiques qui, comme les acides, peuvent se combiner avec les bases, lorsqu'on veut en déterminer le poids atomique : en effet, de tous les oxydes, l'oxyde d'argent est celui qui possède surtout la propriété de former avec les acides organiques des sels anhydres que l'on peut ordinairement obtenir très purs ; ce qui vient de ce que, dans la plupart des cas, ils sont insolubles ou très peu solubles. En outre, l'oxyde d'argent ne se combine ordinairement qu'en une seule proportion avec les acides organiques et il a une tendance bien moindre que celle de l'oxyde de plomb à former avec ces acides des sels basiques.

On doit cependant observer ici que quelques-unes des combinaisons de l'oxyde d'argent avec les acides organiques détonent plus ou moins fortement lorsqu'on les chauffe : de ce nombre, sont les combinaisons de l'argent avec l'acide oxalique, l'acide mellitique, l'acide citrique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide fumarique, l'acide chélidonique et autres. On doit aussi observer que plusieurs des combinaisons de l'argent avec les acides organiques ne donnent pas de l'argent métallique lorsqu'on les chauffe, mais donnent du carbure d'argent, et que l'on ne peut pas opérer la combustion complète du carbone contenu dans ce carbure d'argent, même lorsque, pendant la calcination, l'accès de l'air est aussi complet que possible ; mais lorsqu'on dissout cet argent dans l'acide nitrique, le carbone qui y était combiné reste comme résidu. Il peut aussi arriver que, dans la calcination de quelques-unes des combinaisons de

L'oxyde d'argent avec des substances organiques nitrogénées, il se forme du cyanure d'argent.

L'oxyde d'argent, contenu dans une dissolution, peut très facilement être réduit à l'état d'argent métallique au moyen de l'acide formique que l'on emploie ordinairement à l'état de formiate de soude. On emploie ce sel de préférence, parce qu'il cristallise nettement et n'attire pas l'humidité de l'air comme le sel de potasse. Si la dissolution d'argent contient de l'acide libre, surtout de l'acide nitrique, on la sature par un carbonate alcalin, on ajoute du formiate de soude et on chauffe. Surtout lorsqu'on chauffe, l'argent se sépare rapidement à l'état métallique et en même temps il se dégage de l'acide carbonique; mais ce n'est que par une longue ébullition que l'argent devient blanc. Pour opérer la réduction complète de l'argent lorsque cela est possible, il est nécessaire d'employer un grand excès de formiate de soude. Pour une partie de la combinaison argentique à analyser, on doit employer au moins cinq parties de formiate de soude. Par l'action d'une combinaison neutre de l'oxyde d'argent sur le formiate de soude, il y a une certaine quantité d'acide qui devient libre; en effet, 2 atomes de la combinaison d'argent sont réduits par un atome de formiate de soude. Il n'est pas nécessaire de saturer l'acide qui devient libre, même lorsque ce serait de l'acide nitrique; car la réduction s'opère également, pourvu seulement que les dissolutions soient très étendues et pourvu que l'on ait employé un grand excès de formiate; mais il faut maintenir le tout en ébullition pendant très longtemps pour opérer la séparation complète de l'argent.

On emploie cette méthode dans quelques cas pour séparer l'oxyde d'argent des autres bases. Du reste, elle ne doit pas être recommandée spécialement parce qu'il est très difficile d'opérer la réduction des dernières portions de l'oxyde d'argent; on ne peut en effet y arriver que par une ébullition très prolongée. Après avoir filtré pour recueillir l'argent qui s'est séparé, et après avoir ajouté à la liqueur filtrée un peu de formiate de soude, on doit faire bouillir encore une fois cette liqueur pour voir s'il ne se réduit pas une nouvelle trace d'oxyde d'argent, ce que l'on peut reconnaître à ce que la dissolution claire prend une couleur légèrement noirâtre. L'argent à l'état métallique qui se sépare ainsi, surtout lorsque sa précipitation n'a eu lieu que par une seconde ébullition avec du formiate, ne peut être retenu que difficilement par le filtre, de manière que la liqueur filtrée soit claire; en outre, l'argent qui reste en suspension ne se dépose que très lentement.

On peut, de cette manière, obtenir de bons résultats, mais seulement lorsqu'on opère avec beaucoup de précautions. On doit, du reste, observer ici que, dans les dissolutions ammoniacales d'oxyde d'argent, les formiates ne peuvent pas opérer la réduction de l'oxyde d'argent; même lorsqu'on fait bouillir, aucune réduction n'a lieu.

L'oxyde d'argent peut être complètement précipité, de ses dissolutions neutres aussi bien que de ses dissolutions acides, au moyen du gaz hydro-

gène sulfuré à l'état de sulfure d'argent, et on peut se servir avec beaucoup d'avantage de cette méthode, non-seulement pour déterminer la quantité d'argent contenue dans une dissolution, mais surtout pour séparer l'oxyde d'argent d'une certaine quantité d'autres oxydes métalliques.

Le sulfure d'argent précipité par le gaz hydrogène sulfuré est du reste du nombre des sulfures qui, lorsqu'ils sont humides, ne s'oxydent pas et qui peuvent être desséchés sans changer de composition. Lorsque, par suite, on l'a recueilli sur un filtre pesé d'avance, on peut déduire avec exactitude la quantité d'argent contenue dans la dissolution de la substance à analyser du poids du sulfure d'argent desséché à 100 degrés. On doit seulement s'assurer que, en même temps que le sulfure d'argent, il ne s'est pas aussi précipité du soufre, ce qui a lieu lorsque la dissolution contient du sesquioxyde de fer, de l'acide nitreux ou d'autres substances qui peuvent décomposer l'hydrogène sulfuré en déterminant un dépôt de soufre.

Si on filtre le sulfure d'argent immédiatement après sa précipitation, il reste souvent en suspension dans la liqueur à un état de ténuité tel, qu'il en passe une petite quantité au travers du filtre avec la liqueur qui possède alors une teinte brunâtre. Mais si on laisse reposer le tout pendant plusieurs heures, le sulfure d'argent se dépose complètement et la liqueur qui le surnage est claire et incolore. La filtration et le lavage peuvent alors s'opérer facilement et rapidement.

On peut, du reste, déterminer avec une grande facilité la quantité d'argent contenue dans le sulfure d'argent précipité par l'hydrogène sulfuré. En effet, lorsque, pour pouvoir peser ce sulfure, on le soumet à l'action du gaz hydrogène dans un creuset de porcelaine, en opérant comme pour le sulfure de manganèse et lorsqu'on emploie pour cela l'appareil qui a été représenté page 105, le sulfure d'argent se transforme facilement à la température rouge en argent métallique dont on peut déterminer très exactement le poids. Lorsqu'on traite le sulfure d'argent de cette manière, il n'est naturellement pas nécessaire de le recueillir préalablement sur un filtre pesé d'avance et on ne doit pas se préoccuper s'il est mélangé avec du soufre. On incinère le filtre, on ajoute la cendre au sulfure d'argent et on soumet le tout ensemble à l'action du gaz hydrogène.

Si, dans le sulfure d'argent précipité, on ne veut pas déterminer la quantité d'argent en réduisant ainsi le sulfure d'argent au moyen du gaz hydrogène, on peut aussi y arriver en faisant digérer le sulfure d'argent avec le filtre dans l'acide nitrique pur jusqu'à ce que le soufre qui s'est ainsi séparé soit d'une couleur jaune pur; on filtre, et, dans la dissolution filtrée, on précipite l'argent au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent.

Dans les dissolutions neutres et ammoniacales, on peut encore précipiter complètement l'oxyde d'argent au moyen du sulfure d'ammonium. Le sulfure d'argent que l'on obtient de cette manière, doit être transformé en argent métallique au moyen du gaz hydrogène; en effet, on ne peut pas, après l'avoir desséché à 100 degrés, déduire de son poids la quantité

d'argent avec autant de certitude que pour le sulfure d'argent précipité par l'hydrogène sulfuré.

Peu de substances peuvent, dans leurs dissolutions, être déterminées aussi exactement que l'argent par les méthodes d'analyse volumétrique. C'est *Goy-Lussac* qui a proposé le premier de déterminer l'argent de cette manière, et sa méthode est actuellement adoptée dans la très grande généralité des hôtels des monnaies et des ateliers d'affinage. Dans cette méthode, on dissout dans l'acide nitrique pur un poids déterminé de l'argent à essayer et on traite la dissolution par un volume exactement mesuré d'une dissolution de chlorure de sodium qui contient une quantité connue de ce sel et on déduit la quantité de l'argent du volume de la dissolution de chlorure de sodium qui a été employé. La détermination peut s'opérer dans ce cas d'autant mieux que le chlorure d'argent précipité se dépose très aisément lorsqu'on l'agite. La présence du cuivre et même celle du plomb et de beaucoup d'autres métaux ne change pas la proportion du chlorure de sodium. Cette méthode donne des résultats très exacts et l'essai peut être exécuté en peu de temps, surtout lorsque la quantité d'argent pur contenue dans l'argent à essayer est connue approximativement.

Pour déterminer la quantité d'argent contenue dans les alliages que ce métal forme avec les métaux qui n'appartiennent pas à la catégorie des métaux nobles, on se sert, depuis les temps les plus anciens, d'une opération que l'on appelle la coupellation. Elle consiste essentiellement en ce que les métaux qui n'appartiennent pas à la catégorie des métaux nobles, lorsqu'ils sont alliés à l'argent, s'oxydent à une température élevée, pourvu que l'air atmosphérique ait complètement accès; on ajoute à l'argent à essayer du plomb pur qui s'oxyde également et se réunit sous forme d'oxyde avec les oxydes des autres métaux, de manière à former une masse fusible qui pénètre dans les pores de la coupelle employée, tandis que l'argent à l'état métallique reste sur la coupelle; après le refroidissement, on peut en déterminer la quantité. Cette opération donne presque toujours un résultat suffisamment exact; une petite quantité d'argent pénètre cependant dans les pores de la coupelle avec les oxydes fondus. Un inconvénient de cette méthode est que l'on ne peut pas déterminer de cette manière la quantité des métaux qui se trouvaient avec l'argent dans l'alliage. Comme la coupellation est décrite avec beaucoup de détail dans les traités de chimie, et que ces traités indiquent en outre très bien les précautions à observer, on n'a pas besoin d'en faire ici la description détaillée, d'autant plus qu'elle ne peut pas être employée à une détermination quantitative très exacte de l'argent, et, pour le degré d'exactitude, elle vient bien après la détermination de l'argent par voie humide. Mais on doit observer et faire ressortir ici que, dans une substance d'une composition très compliquée, on ne peut pas reconnaître des traces d'argent par voie humide avec autant de certitude que par la coupellation; on doit comprendre facilement, du reste, qu'il est indispensable que le plomb dont on se sert ne contienne pas d'argent.

SÉPARATION DE L'OXYDE D'ARGENT.

Séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de cuivre.

La séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de cuivre que l'on a fréquemment à exécuter, puisque l'argent employé en industrie est un alliage de cuivre et d'argent, s'opère toujours au moyen de l'acide chlorhydrique ou au moyen du chlorure de sodium lorsqu'on emploie la méthode volumétrique. Lorsqu'on détermine le chlorure d'argent par des pesées, on peut, dans la liqueur filtrée, précipiter l'oxyde de cuivre par l'hydrate de potasse, ou mieux par le gaz hydrogène sulfuré.

On dissout dans l'acide nitrique l'alliage des deux métaux et on traite la dissolution comme on vient de l'indiquer.

On peut aussi opérer la séparation des deux oxydes au moyen du cyanure de potassium. Si la dissolution contient une grande quantité d'acide libre, on y ajoute une quantité de carbonate alcalin suffisante pour la neutraliser, on additionne le tout de cyanure de potassium jusqu'à ce que le précipité qui s'était formé d'abord se soit redissous et on traite le tout par l'acide nitrique. Le cyanure d'argent dissous est ainsi précipité de nouveau et on peut en déterminer la quantité, tandis que le cyanure de cuivre reste dissous dans l'excès d'acide nitrique. Pour déterminer l'oxyde de cuivre dans la liqueur filtrée, on y ajoute de l'acide sulfurique et on évapore jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune odeur d'acide cyanhydrique : on précipite ensuite l'oxyde de cuivre par l'hydrogène sulfuré ou par l'hydrate de potasse.

On peut encore opérer la séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de cuivre en ajoutant du sulfure d'ammonium à la dissolution des deux métaux dans un excès de cyanure de potassium, ou bien en faisant passer du gaz hydrogène sulfuré dans cette dissolution. L'argent est ainsi précipité seul à l'état de sulfure d'argent dont on peut déterminer la quantité, de préférence en le transformant en argent métallique par la calcination dans un courant de gaz hydrogène. La liqueur, filtrée et séparée ainsi du sulfure d'argent, est additionnée d'acide nitrique et d'acide sulfurique et évaporée jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune odeur d'acide cyanhydrique : on y effectue ensuite la précipitation de l'oxyde de cuivre (Fresenius).

Séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de bismuth.

La séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de bismuth peut aussi être opérée par l'acide chlorhydrique, pourvu seulement qu'il y ait dans la dissolution une quantité d'acide nitrique suffisante pour qu'il ne se précipite pas de chlorure basique de bismuth. Pour être plus certain du résultat, on peut, après avoir décanté la liqueur lorsqu'elle est devenue claire, verser

sur le chlorure d'argent de l'acide nitrique étendu pour dissoudre le chlorure basique de bismuth qui a pu se précipiter en même temps; on ajoute de l'eau, sans cependant en ajouter une trop grande quantité, et on lave le précipité, non avec de l'eau pure, mais avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acide nitrique. Lorsque le lavage est près d'être terminé, on lave enfin le chlorure d'argent avec de l'eau pure. Dans la liqueur filtrée et séparée du chlorure d'argent, on ne peut pas, en traitant par l'eau, précipiter immédiatement le bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth : en effet, comme la liqueur contient une grande quantité d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique libres, il faudrait employer une trop grande quantité d'eau. On doit saturer d'abord approximativement la liqueur acide en y ajoutant une quantité convenable de carbonate alcalin, et traiter seulement ensuite par l'eau pour précipiter le bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth.

La séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de bismuth peut aussi être opérée au moyen du cyanure de potassium. Après avoir étendu d'eau la dissolution, on l'additionne d'un petit excès de carbonate de soude; on y ajoute du cyanure de potassium; on chauffe légèrement pendant quelque temps, on recueille sur un filtre l'oxyde de bismuth insoluble (qui est mélangé de carbonate de bismuth), et on le lave. On peut, en faisant fondre avec du cyanure de potassium cet oxyde de bismuth impur, y déterminer immédiatement la quantité de bismuth (page 235); on peut aussi le dissoudre dans une quantité d'acide chlorhydrique aussi petite que possible, et ajouter à la dissolution ainsi obtenue une grande quantité d'eau pour y précipiter le bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth.

Séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de plomb.

Malgré le peu de solubilité du chlorure de plomb, on peut également séparer l'oxyde d'argent de l'oxyde de plomb au moyen de l'acide chlorhydrique; mais il faut que la dissolution soit très étendue, et on doit éviter d'ajouter un excès trop considérable d'acide chlorhydrique, parce que le chlorure de plomb y est plus difficilement soluble que dans l'eau pure. Il est avantageux d'additionner la dissolution d'une certaine quantité d'acétate de soude ou d'acétate d'ammoniaque, et d'y ajouter seulement ensuite de l'acide chlorhydrique, parce que le chlorure de plomb reste alors plus facilement en dissolution; on peut aussi chauffer le tout, parce qu'on favorise ainsi la dissolution du chlorure de plomb. Pour opérer le lavage du chlorure d'argent, on doit employer de préférence de l'eau chaude. Lorsqu'on a ajouté de l'acétate de soude, on doit, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du chlorure d'argent, précipiter l'oxyde de plomb par l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de plomb; il ne faut pas, dans ce cas, opérer la précipitation de l'oxyde de plomb au moyen de l'acide sulfurique, parce que le sulfate de plomb est soluble en proportion assez considérable dans les acétates alcalins.

Lorsque l'oxyde de plomb et l'oxyde d'argent sont en dissolution dans l'acide nitrique, on peut facilement opérer leur séparation au moyen de l'acide cyanhydrique étendu. Cet acide précipite seulement l'argent à l'état de cyanure d'argent; dans la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde de plomb par l'hydrogène sulfuré ou par l'acide sulfurique, avec addition d'alcool. Si l'on emploie une dissolution alcoolique d'acide cyanhydrique, on doit étendre la dissolution d'une quantité d'eau assez forte pour qu'il ne se précipite pas de nitrate de plomb.

On peut, au lieu d'acide cyanhydrique libre, employer le cyanure de potassium pour effectuer la séparation de l'oxyde de plomb et de l'oxyde d'argent, en opérant, comme pour la séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de bismuth, au moyen du cyanure de potassium (page 276). L'oxyde de plomb reste insoluble sous forme de carbonate de plomb; mais comme il pourrait contenir de la potasse, on doit le dissoudre dans l'acide nitrique et le déterminer par précipitation à l'état d'oxalate, de carbonate ou de sulfate de plomb.

On a proposé de séparer l'oxyde d'argent de l'oxyde de plomb en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution, et en additionnant immédiatement le tout d'une quantité assez considérable d'ammoniaque. L'ammoniaque dissout le chlorure d'argent, tandis que le plomb reste comme résidu insoluble à l'état de chlorure basique de plomb. Le meilleur procédé pour y déterminer la quantité de l'oxyde de plomb est de le faire fondre avec du cyanure de potassium (page 226). Dans la dissolution ammoniacale de chlorure d'argent, on précipite le chlorure d'argent par la sursaturation au moyen d'un acide, comme l'acide nitrique par exemple. Cette méthode ne donne cependant pas, pour la séparation de l'oxyde de plomb et de l'oxyde d'argent, des résultats très exacts.

Séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de cadmium.

La séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de cadmium s'effectue, sans la moindre difficulté, au moyen de l'acide chlorhydrique. Cette séparation peut aussi avoir lieu au moyen du cyanure de potassium, en opérant comme pour la séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de cuivre (page 275). Lorsque, par l'addition d'un excès de cyanure de potassium, les oxydes sont dissous, on précipite le cyanure d'argent par l'acide nitrique; le cyanure de cadmium, au contraire, reste dissous dans un excès d'acide nitrique. On peut, en traitant cette dissolution par le gaz hydrogène sulfuré, y précipiter le cadmium à l'état de sulfure de cadmium.

Séparation de l'oxyde d'argent et des oxydes des autres métaux, ainsi que des oxydes terreux et des oxydes alcalins.

On peut opérer complètement et sûrement la séparation de l'oxyde d'argent et de ces oxydes au moyen de l'acide chlorhydrique, qui ne pré-

cipite que l'oxyde d'argent, et qui ne donne, avec aucun des oxydes que l'on en sépare, une combinaison insoluble ou même peu soluble.

On peut du reste, dans des dissolutions neutres ou rendues acides, séparer également l'oxyde d'argent de ces oxydes, en faisant passer dans ces dissolutions un courant de gaz hydrogène sulfuré. Ce n'est que pour la séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de zinc que l'on emploie l'acide chlorhydrique de préférence à l'hydrogène sulfuré.

Dosage de l'argent dans les alliages.

Lorsqu'on veut analyser par voie humide les alliages de l'argent et des autres métaux, on peut ou bien dissoudre complètement l'alliage dans l'acide nitrique et précipiter dans la dissolution l'oxyde d'argent par l'acide chlorhydrique, ou traiter immédiatement l'alliage par l'eau régale; en étendant alors la liqueur, le chlorure d'argent reste comme résidu insoluble. Mais il vaut mieux employer la première méthode, qui consiste à dissoudre d'abord l'alliage dans l'acide nitrique et à ajouter de l'acide chlorhydrique à la dissolution ainsi obtenue: en effet, lorsqu'on traite par l'eau régale un alliage qui contient une assez forte proportion d'argent, cet alliage se recouvre immédiatement d'une couche de chlorure d'argent qui met obstacle à l'action ultérieure de l'eau régale sur la portion de l'alliage qui n'a pas encore été attaquée. On pourrait bien, après avoir décanté la liqueur, dissoudre, au moyen de l'ammoniaque, la couche de chlorure d'argent qui recouvre la portion de l'alliage qui n'a pas été attaquée; et, après avoir décanté la dissolution ammoniacale, on pourrait traiter de nouveau par l'eau régale la portion de l'alliage qui n'a pas été attaquée; mais comme cette opération doit être répétée plusieurs fois et nécessite, par suite, un temps assez long, il est convenable de n'employer cette méthode que lorsque l'alliage ne contient qu'une petite quantité d'argent. On doit en outre, après avoir traité l'alliage par l'eau régale, étendre le tout d'une très grande quantité d'eau, afin que tout le chlorure d'argent qui était retenu en dissolution par la quantité considérable d'acide chlorhydrique ajoutée et par le chlorure d'ammonium formé, puisse se séparer complètement.

XXIX. — MERCURE.

DOSAGE DU MERCURE ET DES OXYDES DU MERCURE.

On dose ordinairement dans les dissolutions le mercure à l'état de mercure métallique ou à l'état de protochlorure insoluble de mercure, en réduisant à l'un de ces deux états le composé mercuriel contenu dans la dissolution. On emploie le plus généralement, comme moyen de réduction, le protochlorure d'étain, que l'on peut facilement obtenir dans le commerce en grande quantité et d'une pureté suffisante.

La dissolution peut contenir le mercure à l'état de protoxyde, de bioxyde, de chlorure ou de bromure. Elle peut aussi contenir de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique étendu ou d'autres acides à l'état libre; mais il ne doit pas s'y trouver d'acide nitrique (page 281). Il n'est pas même nécessaire que la substance mercurielle à analyser soit soluble dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique : en effet, par l'action du protochlorure d'étain sur les combinaisons salines insolubles du protoxyde et du bioxyde de mercure, aussi bien que sur les combinaisons insolubles du chlore et du mercure, le mercure peut être complètement réduit à l'état métallique; mais on comprend aisément que cela n'a pas lieu pour les combinaisons du soufre et du mercure.

Les différentes méthodes que l'on suit pour opérer cette réduction, sont les suivantes : Si la substance mercurielle est insoluble, on la traite dans un matras par l'acide chlorhydrique, et on y ajoute une dissolution concentrée de protochlorure d'étain, que l'on a préalablement additionnée d'une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour qu'elle soit devenue complètement claire : en effet, le protochlorure d'étain que l'on trouve dans le commerce, en se dissolvant dans l'eau, ne donne ordinairement pas une dissolution claire; mais, selon le degré d'ancienneté, il donne une dissolution plus ou moins laiteuse. Si, après que l'on y a ajouté de l'eau, le protochlorure d'étain ne donne une dissolution claire que lorsqu'on fait chauffer avec de l'acide chlorhydrique, cela indique que, par suite de l'époque éloignée à laquelle il a été fabriqué, il s'est très fortement oxydé; on ne doit pas alors l'employer pour opérer la séparation quantitative du mercure. Dans tous les cas, la dissolution chlorhydrique doit être complètement claire. Si elle ne l'est pas, on doit la filtrer. Par l'addition du chlorure d'étain, il se forme d'abord un précipité blanc de protochlorure de mercure qui devient gris lorsqu'on ajoute une plus grande quantité de protochlorure d'étain. Le protochlorure de mercure se transforme alors en mercure métallique. On doit faire bouillir le tout, sans cependant prolonger l'ébullition au delà d'un très petit nombre de minutes. En effet, par une ébullition trop prolongée, il se volatiliserait avec les vapeurs d'eau des vapeurs de mercure. On ferme ensuite le ballon, et on laisse refroidir le tout. Le mercure est ainsi complètement réduit. Il se

sépare d'abord sous la forme d'un précipité noir, qui est composé de globules de mercure à un grand état de division; mais, par une ébullition de quelques minutes, le mercure se réunit en globules plus gros.

La réduction du mercure et la réunion des petits globules en globules de plus grande dimension, réussissent d'autant mieux que le protochlorure d'étain employé est de fabrication plus récente.

Après le complet refroidissement, on décante la liqueur pour la séparer des globules de mercure et on lave ces derniers jusqu'à ce que l'on en ait séparé toutes les matières étrangères, en employant, pour ce lavage, de l'eau que l'on a rendue légèrement acide au moyen d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. On transvase le mercure encore humide dans une capsule de platine ou de porcelaine, préalablement tarée : on enlève, au moyen de papier à filtre, la plus grande partie de l'eau qui surnage le mercure. On dessèche ensuite complètement le mercure et on le pèse. On doit, pour dessécher le mercure, le maintenir pendant quelque temps au-dessus de l'acide sulfurique concentré ou au-dessus du chlorure de calcium; mais il ne faut pas le maintenir dans un endroit chaud, lors même que la température n'en serait que peu élevée.

Si les petits globules de mercure qui composent le précipité noir ne peuvent pas se réunir en globules plus gros, on en sépare la liqueur par décantation et on chauffe pendant quelques minutes avec de l'acide chlorhydrique le mercure précipité, ce qui détermine la formation immédiate de globules plus gros. Il arrive très souvent que les petits globules de mercure se réunissent à la surface de la liqueur. On doit alors agiter cette liqueur afin de tâcher que les globules de mercure se mouillent et tombent par suite au fond du vase. La liqueur, décantée et séparée du mercure réduit, et l'eau qui a servi à opérer le lavage, doivent être réunies dans un même verre. Il s'en sépare souvent des traces de mercure réduit, qui étaient restées en suspension; le mercure qui se sépare ainsi, doit être encore ajouté avec soin à la portion principale du mercure.

Lorsque les vases dans lesquels on a opéré la réduction du mercure au moyen du protochlorure d'étain ne sont pas entièrement propres, leur paroi intérieure étant recouverte d'une couche excessivement faible de matière grasse qui ne soit même pas visible, on obtient, par l'action réductrice du protochlorure d'étain, des globules de mercure qui ne présentent pas l'aspect métallique. Comme cette circonstance se présente très fréquemment pour les vases de verre des laboratoires, une condition presque nécessaire de la bonne réussite de l'analyse est de commencer par nettoyer les vases au moyen de quelques gouttes d'une dissolution de potasse, et de les purifier ainsi de toute matière grasse qui pourrait en salir la paroi intérieure.

Si le mercure se trouve dans une dissolution étendue, on la rend acide en y ajoutant de l'acide chlorhydrique et on y verse une dissolution de protochlorure d'étain, que l'on a rendue claire en l'additionnant d'acide chlorhydrique; on fait bouillir le tout pendant quelques minutes. Dans

ce cas, le mercure réduit ne se réunit que rarement en gros globules et forme, dans la généralité des cas, seulement un précipité noir. On décante la liqueur claire pour séparer le mercure, on verse sur ce dernier de l'acide chlorhydrique concentré, et on les chauffe ensemble : il se forme alors immédiatement, dans la plupart des cas, de gros globules de mercure.

On ne doit pas laisser le précipité noir pendant plus de vingt-quatre heures en contact avec la liqueur surnageante ; en effet, si l'on traite ensuite ce précipité par l'acide chlorhydrique, on n'obtient pas de gros globules de mercure. La petite quantité de bioxyde d'étain qui s'est formée et qui se précipite en même temps que le mercure réduit, empêche qu'il ne se produise immédiatement de gros globules dans une liqueur étendue. Ce bioxyde d'étain est bien dissous par l'acide chlorhydrique concentré ; cependant, lorsqu'on a laissé reposer le tout pendant trop longtemps, la dissolution ne s'opère plus qu'avec difficulté.

Dans la réduction du mercure à l'état métallique, au moyen du protochlorure d'étain, on doit chercher, autant que possible, à séparer les globules de mercure de la liqueur par décantation, de manière à n'être pas dans la nécessité de filtrer. Ce n'est qu'en cas de besoin, lorsque la liqueur décantée reste un peu trouble, même par un contact prolongé, que l'on doit se décider à la filtrer sur un petit filtre pesé d'avance. On doit alors dessécher préalablement le filtre en le maintenant au-dessus de l'acide sulfurique, et on doit, en outre, après la filtration, exposer également le filtre pendant quelque temps à l'action desséchante de l'acide sulfurique concentré.

La détermination du mercure, au moyen du protochlorure d'étain, est incertaine lorsque la liqueur contient de l'acide nitrique. Il est alors nécessaire d'ajouter peu à peu de l'acide chlorhydrique à la dissolution, et de chauffer pour concentrer le tout. L'acide nitrique est ainsi décomposé, et en même temps une certaine quantité du chlore de l'acide chlorhydrique devient libre et se volatilise. Par suite, aussi longtemps que la dissolution, additionnée d'acide chlorhydrique et chauffée, laisse dégager une odeur de chlore, on doit recommencer à ajouter de l'acide chlorhydrique. On verse dans la liqueur une dissolution de protochlorure d'étain, et on opère comme il a été indiqué.

Lorsqu'une combinaison mercurielle solide à analyser contient de l'acide nitrique, il est facile de la décomposer au moyen de l'acide chlorhydrique concentré ; mais s'il existe une quantité considérable d'acide nitrique dans une dissolution, dans laquelle on doit déterminer la quantité de mercure qui s'y trouve, il est très difficile, même en opérant avec de grandes précautions, d'obtenir la quantité exacte du mercure. Il vaut mieux, dans ce cas, traiter la dissolution par le gaz hydrogène sulfuré et précipiter ainsi le mercure à l'état de sulfure de mercure ; de la quantité de sulfure de mercure obtenue, on déduit la quantité de mercure de la manière qui sera indiquée plus loin.

La réduction au moyen du protochlorure d'étain du mercure contenu

dans une combinaison mercurielle présente de grandes difficultés ; elle exige beaucoup de soin et ne donne des résultats exacts que lorsqu'on observe avec une grande exactitude les précautions indiquées. En outre, elle ne réussit que par une longue habitude, et ne doit pas être employée par des commençants.

Une méthode, qui est sans contredit bien meilleure pour doser le mercure contenu dans une dissolution, est la réduction de la combinaison mercurielle, soit à l'état de protochlorure de mercure, soit à l'état de mercure métallique, au moyen de l'acide phosphoreux ?

Les dissolutions des combinaisons mercurielles dans les acides, lorsqu'elles contiennent de l'acide chlorhydrique, sont réduites à la température ordinaire par l'acide phosphoreux, seulement à l'état de protochlorure de mercure ; on peut même élever la température jusqu'à 60 degrés, sans qu'un excès d'acide phosphoreux réduise le protochlorure de mercure à l'état métallique. C'est seulement lorsqu'on dépasse cette température, et lorsqu'on l'élève jusqu'à l'ébullition que la réduction à l'état métallique a lieu, et même alors elle n'a lieu qu'en présence d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique libre.

On doit réduire de préférence, au moyen de l'acide phosphoreux, le mercure seulement à l'état de protochlorure de mercure. En effet, ce protochlorure de mercure peut être facilement lavé, et si, après le lavage, on le dessèche à 100 degrés sur un filtre pesé d'avance, on peut déterminer très exactement sa quantité, et en déduire la quantité de mercure contenue dans la combinaison.

Comme agent de réduction, on n'emploie pas l'acide phosphoreux pur ; mais on emploie l'acide qui prend naissance si facilement, et en grande quantité, lorsqu'on abandonne pendant quelque temps le phosphore dans une atmosphère saturée d'humidité. On sait que cet acide contient une quantité plus ou moins grande d'acide phosphorique, dont la présence n'a du reste aucun inconvénient.

Si, dans une dissolution qui contient du mercure, on veut précipiter ce métal à l'état de protochlorure, au moyen de l'acide phosphoreux, on additionne d'abord la dissolution d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique, à moins qu'elle n'en contienne déjà ou qu'il ne s'y trouve un chlorure, et on ajoute ensuite la dissolution d'acide phosphoreux. Souvent, surtout dans les dissolutions très étendues, il ne se produit pas de précipité au premier moment, et la précipitation n'a lieu qu'au bout de quelque temps. Si on maintient le tout en contact à la température ordinaire, tout le mercure s'est, au bout de douze heures, séparé à l'état de protochlorure. Une légère élévation de température accélère la précipitation du protochlorure ; mais cette élévation de température n'est pas nécessaire, et on peut l'omettre, bien que l'on n'ait pas à craindre que le protochlorure soit réduit à l'état métallique. Le précipité blanc de protochlorure de mercure se dépose très bien ; lorsque la dissolution ne contient pas d'acide libre, ou n'en contient que très peu, et seulement lorsqu'il en est ainsi, la

précipitation s'opère très lentement, et si même, dans ce cas, on ne filtre qu'au bout de douze heures, la liqueur que l'on sépare du précipité par filtration a une légère tendance à passer un peu trouble au travers du filtre, ce que l'on peut empêcher entièrement en ajoutant une petite quantité d'acide, et notamment d'acide chlorhydrique.

Cette méthode de détermination du mercure est importante à considérer : en effet, le mercure peut être précipité complètement de la dissolution à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux, même lorsque la dissolution contient une grande quantité d'acide nitrique ; il faut seulement que la dissolution ne soit pas trop concentrée, mais qu'elle soit au contraire étendue.

Lorsqu'on a maintenu le tout en contact pendant douze heures à la température ordinaire, le mercure s'est séparé à l'état de protochlorure si complètement, que l'on ne peut plus en découvrir aucune trace dans la liqueur filtrée. Le lavage peut être opéré avec de l'eau chaude, et, pour opérer la dessiccation du précipité, on ne doit pas le chauffer à une température supérieure à 100 degrés. Ce précipité est toujours complètement blanc, même lorsque la précipitation a été opérée dans une liqueur dont on a élevé légèrement la température.

La séparation du protochlorure de mercure au moyen de l'acide phosphoreux s'opère aussi bien en présence de grandes quantités de chlorures alcalins que s'il n'y en avait pas ; mais si la dissolution contient de l'acide chlorhydrique libre, la séparation du protochlorure s'opère plus rapidement que si la dissolution était neutre.

Si l'on veut, au moyen de l'acide phosphoreux, séparer le mercure, non à l'état de protochlorure de mercure, mais à l'état de mercure métallique, on doit, après avoir ajouté l'acide phosphoreux, chauffer le tout jusqu'à l'ébullition. Le protochlorure de mercure formé d'abord ne devient gris que par l'ébullition, et ne se transforme pas en globules de mercure métallique avant qu'on ait ajouté une petite quantité d'acide sulfurique étendu, ou mieux d'acide chlorhydrique. Si l'on n'ajoute pas de l'acide libre, la réduction ne s'opère que très difficilement. On réunit ensuite les petits globules de mercure en globules plus gros, et pour y arriver, on opère tout à fait comme pour la réduction d'une combinaison mercurielle au moyen du protochlorure d'étain.

Il est cependant bien préférable de précipiter, au moyen de l'acide phosphoreux, le mercure à l'état de protochlorure. En effet, il est très difficile de réduire à l'état métallique, au moyen de l'acide phosphoreux, le mercure contenu dans une combinaison, assez complètement pour que les globules qui se séparent soient entièrement exempts de toute trace de protochlorure de mercure. Si le mercure ne s'est pas réuni en gros globules, mais s'il s'est plutôt séparé une poudre métallique, cette poudre, dissoute dans l'acide nitrique, laisse ordinairement comme résidu des quantités plus ou moins grandes de protochlorure de mercure. On obtient par conséquent des résultats plus exacts en réduisant la combinaison mercurielle

seulement à l'état de protochlorure de mercure ; en outre, on n'a pas à observer des précautions aussi nombreuses que pour la réduction à l'état de mercure métallique, pour laquelle il est souvent difficile d'éviter une légère perte, et qui exige toujours une certaine habitude.

La détermination du mercure contenu dans une dissolution au moyen de l'acide phosphoreux a encore le grand avantage que l'on peut séparer de cette manière le mercure d'un très grand nombre de métaux, que l'on peut ensuite déterminer dans la liqueur que l'on a séparée du protochlorure de mercure ou du mercure métallique. Si l'on a opéré la séparation du mercure au moyen du protochlorure d'étain, la détermination des autres métaux présente souvent des difficultés si grandes, que l'on aime mieux ne pas l'entreprendre.

On peut encore précipiter le mercure de ses dissolutions en le réduisant au moyen de l'acide sulfureux à l'état de protochlorure de mercure, lorsque la dissolution contient en même temps de l'acide chlorhydrique. Cependant la séparation du protochlorure de mercure par cette méthode s'opère plus difficilement, et n'est pas aussi complète qu'au moyen de l'acide phosphoreux.

Bonsdorff a proposé de précipiter le mercure de ses dissolutions à l'état de protochlorure au moyen d'un formiate alcalin, afin de pouvoir le séparer ainsi des autres métaux. Si la dissolution ne contient pas d'acide chlorhydrique, on doit en ajouter une certaine quantité que l'on sature ensuite approximativement par l'hydrate de potasse, de manière que la dissolution ne reste que très peu acide, et on traite cette dissolution par le formiate alcalin. On laisse le tout pendant quelques jours en contact à une température de 60 à 80 degrés ; le mercure se sépare ainsi à l'état de protochlorure. On doit se garder d'élever la température au-dessus de 80 degrés, parce que, à la température de l'ébullition de l'eau, le bioxyde de mercure serait réduit à l'état de mercure métallique. Mais on peut très bien employer une température un peu inférieure, d'environ 50 à 60 degrés ; les résultats obtenus sont même plus certains. Il faut cependant observer que la séparation complète du mercure est alors un peu plus longue à opérer.

Mais on a déjà observé précédemment (ANALYSE QUALITATIVE, page 771) que les formiates alcalins peuvent perdre entièrement la propriété de réduire les combinaisons du mercure, non-seulement lorsque la dissolution contient de l'acide chlorhydrique libre, mais aussi lorsqu'il s'y trouve des chlorures, et spécialement des chlorures alcalins, qui peuvent prendre naissance lorsqu'on neutralise la dissolution acide par l'hydrate de potasse.

Si le mercure se trouve dans une dissolution à l'état de bioxyde ou à l'état de bichlorure, on peut très bien le doser à l'état de sulfure de mercure en faisant passer lentement dans la dissolution un courant de gaz hydrogène sulfuré. Le précipité n'est complètement noir que lorsque le courant de gaz a passé dans la liqueur pendant un temps assez long ; il est

d'abord blanc ou de couleur sale, et est formé de combinaisons du sulfure de mercure avec du bichlorure ou des sels de bioxyde de mercure. Lorsque la dissolution contient un excès d'hydrogène sulfuré, on recueille sur un filtre pesé d'avance le sulfure de mercure qui s'est précipité, on le dessèche à une température de 100 degrés et on en détermine le poids.

Par le dosage du mercure à l'état de sulfure de mercure, on obtient un très bon résultat : en effet, le sulfure de mercure précipité appartient au petit nombre de sulfures qui ne se modifient pas par oxydation au contact de l'air lorsqu'on les dessèche. Cette méthode doit donc être toujours employée, lorsqu'on sait positivement que le mercure existe dans la dissolution à l'état de bioxyde ou à l'état de bichlorure, surtout lorsque, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de mercure, on doit effectuer la détermination de substances qui, à l'état pur, ne peuvent être déterminées que difficilement en présence de l'acide phosphorique. On peut aussi l'employer lorsque la dissolution de bioxyde de mercure contient de l'acide nitrique, pourvu qu'elle n'en contienne pas une trop grande quantité ; la dissolution doit alors être étendue d'une grande quantité d'eau, surtout lorsqu'elle contient en même temps de l'acide chlorhydrique ou des chlorures. Il ne faut pas qu'il se soit produit d'acide nitreux dans la dissolution, et il ne doit pas non plus y exister de sesquioxyde de fer : en effet, dans ces deux cas, le sulfure de mercure que l'on obtient est mélangé d'une certaine quantité de soufre. Lorsque la dissolution contient le mercure à l'état de protoxyde, ce métal ne peut pas non plus être déterminé avec la même exactitude ; en effet, le sulfure de mercure correspondant au protoxyde peut très facilement être décomposé, même à une température très peu élevée, en sulfure ordinaire de mercure et en mercure métallique, et comme le mercure métallique est sensiblement volatil, même à une température très peu élevée, le précipité subit toujours une perte de poids lorsqu'on le dessèche à 100 degrés.

Lorsqu'on a précipité le mercure à l'état de sulfure de mercure, et lorsqu'on ne sait pas d'une manière positive s'il est pur et si sa composition est normale, on doit en faire l'analyse.

La meilleure méthode pour opérer cette analyse, est la suivante : On recueille le sulfure de mercure sur un petit filtre d'un papier qui ne soit pas trop épais, et après avoir lavé le sulfure sur le filtre, on le met, pendant qu'il est encore humide, dans un verre avec le filtre. On verse sur le tout une dissolution très étendue d'hydrate de potasse, et on fait passer dans la liqueur un courant de gaz chlore, en ayant soin d'agiter de temps en temps. Si l'on fait chauffer légèrement le vase de verre pendant qu'on y fait passer le courant de gaz, il faut très peu de temps pour que le sulfure de mercure se dissolve. On doit éviter d'employer un grand excès d'hydrate de potasse dont la présence pourrait empêcher que la liqueur puisse devenir rapidement acide ; lorsque la liqueur est devenue acide, la dissolution est opérée. Dans les premiers instants de la réaction, le sulfure noir de mercure devient rouge ; mais il devient ensuite d'une couleur

toujours de plus en plus claire, et finit par devenir blanc en donnant naissance à des combinaisons de bichlorure de mercure et de sulfure de mercure. Lorsque la dissolution est opérée, on filtre et on précipite, dans la liqueur filtrée, le mercure à l'état de protochlorure de mercure au moyen de l'acide phosphoreux.

Non-seulement le sulfure noir de mercure se dissout facilement de cette manière, mais il en est de même du cinabre.

On peut aussi mettre le sulfure de mercure en suspension dans l'acide chlorhydrique étendu et y faire passer du chlore, ou bien ajouter du chlorate de potasse et chauffer le tout; mais ce mode de transformation du sulfure de mercure est incomparablement plus lent que la transformation au moyen de l'hydrate de potasse et du gaz chlore.

On donnera plus loin une autre méthode, qui permet de déterminer dans le sulfure de mercure le mercure par voie sèche.

Dans les liqueurs neutres ou ammoniacales, on peut encore précipiter complètement le mercure au moyen du sulfure d'ammonium, sans qu'un excès du précipitant redissolve le sulfure de mercure qui s'est produit. Ce sulfure peut être lavé avec de l'eau pure. Il est cependant bon de le transformer en bichlorure de mercure, en opérant comme on l'a indiqué. En effet, en déduisant la quantité de mercure du poids du sulfure de mercure obtenu au moyen du sulfure d'ammonium, on n'obtient qu'un résultat peu exact. — Pour pouvoir précipiter dans une dissolution le mercure au moyen du sulfure d'ammonium, il faut que cette dissolution ne contienne pas d'hydrate de potasse ni d'hydrate de soude libres, et il ne doit même pas y exister de carbonate alcalin. Il peut se produire des dissolutions de ce genre lorsque, par exemple, on mélange le bichlorure de mercure avec une grande quantité d'un chlorure soluble, spécialement d'un chlorure alcalin; l'hydrate de potasse n'y produit pas de précipité de bioxyde de mercure, et, par l'action du sulfure d'ammonium ou du sulfure de potassium, il peut ne pas se séparer non plus de sulfure de mercure (ANALYSE QUALITATIVE, page 179). Mais si, dans ce cas, on ajoute de l'acide chlorhydrique à la dissolution de manière à la rendre très faiblement acide, on peut séparer le mercure, ou bien à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux, ou bien à l'état de sulfure de mercure au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

En réduisant par voie humide la combinaison mercurielle à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux, ou bien en précipitant le mercure à l'état de sulfure de mercure au moyen du gaz hydrogène sulfuré, on détermine la quantité de mercure contenue dans une substance à analyser bien mieux que par les autres méthodes, qui ne remplissent qu'incomplètement le but que l'on se propose. Le bioxyde de mercure ne peut pas, par exemple, être précipité complètement de ses dissolutions au moyen des hydrates d'oxydes alcalins: en effet, il n'est pas complètement insoluble dans l'eau.

On a proposé de déterminer le mercure en le traitant par l'acide nitrique

pour l'oxyder complètement, s'il ne se trouvait pas dans la dissolution à l'état d'oxydation complète; on ajoute de l'acide chlorhydrique ou un chlorure alcalin, et on fait passer ainsi le bioxyde de mercure à l'état de bichlorure de mercure; on transforme ensuite, au moyen du sulfate de protoxyde de fer, le bichlorure de mercure en protochlorure que l'on dessèche, et dont on détermine le poids. Le sulfate de protoxyde de fer réduit le bichlorure de mercure, mais seulement en présence d'un hydrate d'oxyde alcalin libre; ce dernier produit un précipité de protoxyde de mercure. Mais si on sursature par l'acide sulfurique étendu ou par l'acide chlorhydrique, il reste du protochlorure de mercure insoluble. Ce protochlorure de mercure est d'abord grisâtre; mais, par un contact plus prolongé avec l'acide libre, il devient blanc. On détermine la quantité de protochlorure de mercure en le desséchant à 100 degrés, et on en déduit la quantité de mercure (Hempel).

Cette méthode ne donne cependant pas des résultats exacts, et ces résultats s'éloignent même beaucoup de la vérité. Le motif en est que le protoxyde de mercure précipité est décomposé partiellement par l'oxyde alcalin libre en bioxyde de mercure et en mercure métallique; même lorsqu'on ne laisse la dissolution en contact avec l'oxyde alcalin libre qu'un temps très court avant de sursaturer par l'acide, le protochlorure de mercure est encore mélangé de mercure métallique. Si on le dessèche à 100 degrés, il diminue toujours de poids: en effet, à cette température, il ne se volatilise aucune trace de protochlorure de mercure, mais il se volatilise peu à peu du mercure métallique. — On a voulu utiliser cette méthode pour opérer la détermination du mercure par analyse volumétrique; mais les résultats obtenus sont inexacts, par les motifs que nous avons indiqués.

On détermine souvent la quantité de mercure contenue dans une combinaison en le séparant par distillation des autres substances contenues dans cette combinaison. Mais cette méthode exige beaucoup de soin, et, pour obtenir ainsi des résultats aussi exacts que par la réduction par voie humide, il faut opérer avec beaucoup de précaution. Le mode d'opérer est le suivant: On introduit dans une petite cornue un poids déterminé de la substance qui contient du mercure, et si le mercure existe dans cette substance à l'état de bioxyde ou à l'état d'oxysel, on ajoute du carbonate alcalin ou de la chaux pure. L'oxyde alcalin et les mélanges d'hydrate d'oxyde alcalin et de chaux, comme le mélange que l'on connaît sous le nom de chaux sodée, attaquent le verre très fortement, en sorte que l'on doit préférer la chaux pure; cependant le choix du réactif dépend des autres substances qui se trouvent dans le résidu, et dont on doit opérer ultérieurement la détermination. On étire le col de la cornue en un tube d'un très petit diamètre, qui ne doit cependant pas être trop mince; on introduit l'extrémité ouverte du col de la cornue dans un petit récipient qui doit contenir une quantité d'eau suffisante pour que cette extrémité pénètre un peu au-dessous de la surface de l'eau. Si la cornue

est trop petite, on peut effectuer la distillation au-dessus d'une petite lampe; mais pour une cornue d'un volume plus grand, il est bon d'employer un petit fourneau; on doit cependant avoir soin de ne pas chauffer assez pour que le verre se ramollisse.

Le mercure qui a distillé, se rassemble au-dessous de l'eau au fond du récipient; si, pendant la distillation, on a eu soin de refroidir extérieurement le récipient, on n'a pas à craindre qu'il ait pu se volatiliser une quantité pondérable de mercure à l'état de vapeur. On laisse refroidir, on coupe le col de la cornue à proximité de la panse et on détache les globules de mercure qui adhèrent encore au col de la cornue, en y versant de l'eau de manière à les pousser dans le récipient. On dessèche ensuite le mercure au-dessus de l'acide sulfurique concentré, et on en détermine le poids.

Dans l'opération que nous venons de décrire, on doit veiller à ce que l'eau ne puisse pas remonter dans la cornue lorsqu'on commence à chauffer un peu moins fort. Pour chasser complètement le mercure de la cornue, on place au fond de cette cornue une petite quantité de carbonate de chaux pur et d'hydrate de chaux sec (ce dernier en petite quantité seulement) avant d'y introduire le mélange: lorsqu'on chauffe fortement, la petite quantité de carbonate de chaux et d'hydrate de chaux donnent naissance à un dégagement d'acide carbonique, qui entraîne les vapeurs de mercure contenues dans la cornue.

On ne peut cependant analyser, surtout par cette méthode, que les combinaisons qui contiennent le mercure à l'état oxydé, et on doit faire observer que, même lorsqu'on opère avec exactitude, on obtient un peu plus de mercure que l'on ne devrait en obtenir. Mais cet excès de poids est très peu considérable, et vient de ce que le métal à l'état liquide peut absorber une petite quantité d'oxygène sans cependant s'oxyder. Si la combinaison mercurielle à analyser est très volatile, si, par exemple, elle contient le mercure à l'état de chlorure, il est très difficile, même en opérant de la manière indiquée, d'éviter qu'une partie de la combinaison volatile se dégage sans se décomposer et échappe ainsi à l'action décomposante des fortes bases. Cette observation s'applique également aux combinaisons qui contiennent du sulfure de mercure, quoique ce dernier se volatilise plus difficilement. Dans les combinaisons oxydées du mercure, les oxydes de ce métal peuvent, par l'action des bases fortes, être séparés des acides avec lesquels ils étaient combinés, et peuvent alors être seuls réduits par l'action d'une température élevée, et c'est par cette raison seulement que l'on peut opérer par la méthode indiquée la séparation complète du mercure, et que l'opération peut être effectuée dans une petite cornue.

Pour déterminer le mercure dans les combinaisons de ce métal qui contiennent du chlore, on emploie un tube, comme celui de la figure 6 ci-jointe, qui a environ un centimètre de diamètre, et dont la longueur doit être de 40 à 50 centimètres. Ce tube doit être d'un verre peu fusible et

doit être fermé à l'une de ses extrémités. On y introduit, d'abord de *a* en *b*, une petite quantité de bicarbonate de soude, puis de *b* en *c* une couche de chaux pure, obtenue par la calcination du marbre de Carrare; on y place de *c* en *d* la combinaison à analyser intimement mélangée avec de la chaux pure, et on met enfin de *d* en *e* devant ce mélange une couche

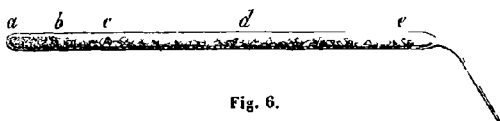


Fig. 6.

de chaux pure. On étire ensuite l'extrémité du tube de verre en un tube mince que l'on recourbe de manière qu'il forme avec le reste du tube un angle obtus, comme cela est indiqué dans la figure. Le contenu du tube ne doit pas être trop serré afin que, par l'action de la chaleur, la portion de la chaux qui a été placée en avant ne soit pas projetée, et afin que le tube de verre ne se boursoufle pas et ne s'ouvre pas en quelque endroit. Il faut donc avoir soin que, dans toute la longueur du tube placé dans une position horizontale, la portion supérieure de la paroi intérieure ne soit pas en contact avec les substances contenues dans le verre, mais qu'il existe entre cette portion de la paroi et les substances un intervalle vide qui, cependant, ne doit pas être considérable. On peut, lorsque le tube est rempli, déterminer la formation de cet intervalle en agitant convenablement le tube.

Lorsqu'on peut disposer d'un appareil à gaz comme celui dont on se sert pour les analyses organiques, on y chauffe le tube, en disposant le tout comme dans la figure 7 ci-jointe, après avoir préalablement introduit

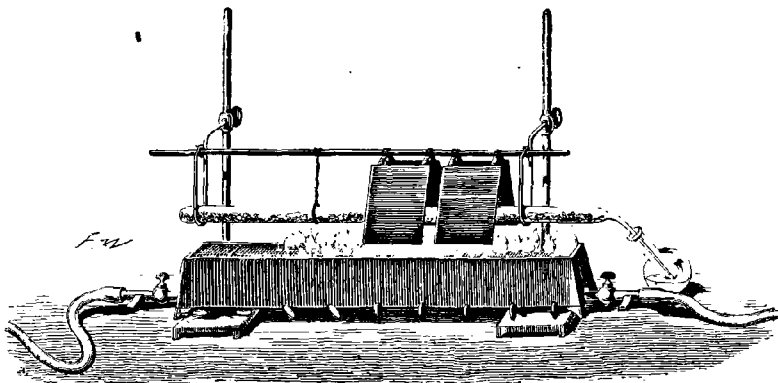


Fig. 7.

l'extrémité ouverte du tube dans un ballon qui contienne une quantité d'eau suffisante pour que cette extrémité pénètre de quelques millimètres au-dessous de la surface de cette eau. On chauffe d'abord la partie *d*, *e*,

jusqu'au rouge, et c'est seulement lorsqu'elle est à cette température que l'on commence à chauffer lentement le mélange de manière à l'amener peu à peu jusqu'à la même température; on chauffe alors fortement la partie *b, c*, tandis qu'on ne chauffe que très faiblement la partie *a, b*, afin que le bicarbonate de soude ne se décompose que lentement, et ne donne par suite qu'un faible courant d'acide carbonique qui entraîne hors du tube tout le mercure en vapeur qui pourrait y rester. On doit avoir soin de ne pas abaisser sans précaution la température du tube, parce que l'eau du récipient pourrait monter dans le tube. Dans la plupart des cas, les globules de mercure se rassemblent au-dessous de l'eau en globules plus gros présentant tout à fait l'éclat métallique à la surface. Une portion des globules reste dans la partie effilée du tube de verre; au moyen d'un trait de lime, on sépare cette partie effilée et on verse dans le récipient les globules de mercure que cette partie effilée contient pour les réunir au globule plus gros, obtenu d'abord. On transvase le mercure dans un petit creuset de porcelaine, et on le dessèche d'abord avec du papier à filtre, puis on finit de le dessécher au-dessus de l'acide sulfurique concentré et on en détermine le poids.

Lorsqu'on ne peut pas disposer d'un appareil à gaz, comme celui que nous avons indiqué, on peut parfaitement bien se servir d'une petite grille comme celle qui est employée dans l'analyse des substances organiques, lorsqu'on opère cette analyse au moyen d'un feu de charbon. On se sert alors de l'appareil représenté dans la figure 8, ci-jointe. Au moyen d'un feu

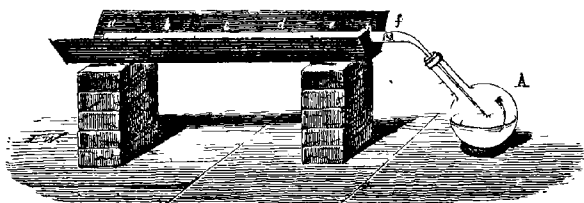


Fig. 8.

de charbon convenablement dirigé, on peut régler la température aussi bien et même peut-être mieux qu'au moyen de l'appareil à gaz; ce dernier a seulement l'avantage que l'on n'est pas incommodé, pendant l'opération, par la chaleur rayonnante et par les vapeurs désagréables produites par la combustion du charbon.

On peut déterminer de cette manière le mercure, non-seulement dans les combinaisons qui le contiennent à l'état de bichlorure ou à l'état de protochlorure, mais aussi dans tous les oxydes du mercure.

Au lieu de chaux anhydre, on ne doit pas employer la chaux hydratée, même lorsqu'elle est complètement sèche et pulvérulente. En effet, cette dernière a une grande tendance à voler en poussière par l'action de la chaleur, et il est difficile qu'une petite quantité de poussière d'hydrate de chaux ne soit pas entraînée mécaniquement avec les vapeurs de mercure

jusque dans l'eau contenue dans le récipient, ce que l'on ne peut éviter qu'en partie en introduisant dans le tube devant l'hydrate de chaux un morceau de chaux anhydre. Mais les vapeurs d'eau paraissent alors être décomposées par le mercure métallique à une température à laquelle le mercure oxydé produit n'est plus complètement transformé en mercure métallique. En effet, dans l'eau du récipient, on reconnaît, outre les globules de mercure métallique, une poudre grise que l'acide chlorhydrique très étendu transforme en une très petite quantité de poudre blanche de protochlorure de mercure, tandis que les globules de mercure prennent ainsi une surface brillante; la liqueur claire devient en outre légèrement brunâtre lorsqu'on y verse une dissolution d'hydrogène sulfuré. Il s'est, en effet, formé de très petites quantités de protoxyde et de bioxyde de mercure.

On ne doit surtout pas employer l'hydrate de chaux lorsque la combinaison mercurielle contient du sulfure de mercure. On a déjà observé précédemment que le sulfure de mercure peut être complètement décomposé dans l'appareil décrit précédemment, pourvu que l'on emploie de la chaux anhydre; on obtient des globules de mercure complètement blancs, présentant l'aspect métallique, et la liqueur contenue dans le récipient ne subit aucune modification lorsqu'on la traite par une dissolution d'hydrogène sulfuré. Mais si l'on emploie de l'hydrate de chaux, les vapeurs d'eau exercent une action décomposante sur le sulfure de calcium produit; il se forme du sulfhydrate de sulfure de calcium, dont la chaleur dégage de l'hydrogène sulfuré qui se dissout dans l'eau du récipient; cette eau sent par suite fortement l'hydrogène sulfuré, et comme il se sépare une certaine quantité de soufre, elle est laiteuse. Par suite de la présence de l'hydrogène sulfuré dans cette eau, une portion du mercure qui s'est séparé sous forme de globules blancs, présentant l'éclat métallique, est transformée peu à peu en sulfure de mercure. L'eau du bicarbonate de soude placé à l'extrémité du tube peut aussi produire une petite quantité d'hydrogène sulfuré, c'est pour cela que, dans l'analyse des substances qui contiennent du sulfure de mercure, on ne doit employer qu'une petite quantité de bicarbonate de soude; il vaut du reste mieux, dans ce cas, employer le carbonate de chaux.

Tandis que la plupart des combinaisons mercurielles sont complètement décomposées par l'action de la chaux anhydre à une température élevée, de manière que l'on puisse déterminer ainsi avec exactitude la quantité de mercure qui y est contenue, les combinaisons qui contiennent du biiodure de mercure ne peuvent pas être complètement décomposées par cette méthode. On peut, pour opérer la décomposition, employer de la chaux anhydre, de l'hydrate de chaux ou du carbonate de chaux, même en quantité considérable, et faire passer sur ces substances, maintenues à une température rouge, les vapeurs d'iode, après avoir préalablement mélangé ce dernier avec une quantité considérable d'une base forte; une portion seulement du mercure se volatilise à l'état métallique, et il se su-

blime en même temps du biiodure jaune et du protoiodure vert de mercure. En employant de la chaux sodée, on n'obtient pas un résultat convenable; on ne réussit pas davantage en mélangeant la combinaison avec des sulfures alcalins ou avec du cyanure de potassium.

De nombreuses expériences ont démontré que, pour décomposer par voie sèche les combinaisons qui contiennent du biiodure de mercure, le mieux est d'employer le cuivre métallique. On mélange la combinaison avec du cuivre métallique très divisé, que l'on a obtenu par la réduction du bioxyde de cuivre au moyen du gaz hydrogène, et on se sert, pour cette analyse, d'un tube comme celui qui a été représenté fig. 6, page 289, dans lequel on introduit d'abord un peu de bicarbonate de soude, puis une couche de tournures de cuivre métallique bien pur; on y place ensuite la combinaison à l'état de mélange intime avec le cuivre très divisé, et enfin une couche de tournures de cuivre. On chauffe d'abord ces dernières jusqu'au rouge; puis on porte à la même température le mélange, puis les tournures de cuivre placées en arrière du mélange; enfin on chauffe légèrement le bicarbonate pour obtenir un dégagement d'acide carbonique. La réduction du mercure s'opère complètement de cette manière; on obtient ce métal sous la forme d'un globule présentant l'éclat métallique, et le résultat obtenu est très exact. Il se volatilise, il est vrai, un peu de protoiodure de cuivre; mais comme ce sel est peu volatil, il n'atteint pas la portion effilée du tube.

Lorsque, dans une dissolution, le mercure se trouve à l'état de bioxyde ou à l'état de protoxyde en combinaison avec l'acide nitrique, on a proposé d'y déterminer la quantité de mercure en évaporant la dissolution jusqu'à siccité, et en chauffant avec précaution le résidu de la dessiccation à une température un peu inférieure à 300 degrés, jusqu'à ce qu'il ne reste plus comme résidu que du bioxyde de mercure, à l'état pur, dont on détermine le poids. On ne doit cependant pas employer cette méthode: en effet, des expériences ont démontré qu'à une température de 200 degrés, lorsqu'elle est maintenue pendant quelque temps, une petite quantité du bioxyde de mercure perd son oxygène et se transforme en mercure métallique, qui se volatilise. En outre, lorsque la substance a été employée en poudre très fine et lorsqu'on renouvelle souvent l'air, il n'est pas possible d'obtenir un poids constant de bioxyde de mercure; plus l'opération dure longtemps, plus est grande la perte d'oxyde de mercure.

Si le mercure se trouve dans un alliage métallique en présence de métaux non volatils, on peut souvent en déterminer avec exactitude la quantité en calcinant cet alliage: de cette manière, le mercure se volatilise, tandis que les métaux fixes restent comme résidu. On détermine la quantité de ces derniers, et on obtient la quantité de mercure par la perte. Si les métaux qui restent comme résidu ne s'oxydent pas par l'action de l'air, on peut effectuer la calcination dans un petit creuset de porcelaine au-dessus d'une lampe; mais s'ils se modifient à une température élevée par l'action de l'air, on doit opérer la calcination dans une petite cornue dont le col doit, après

la volatilisation complète du mercure, être fermé à la lampe pendant que la cornue est encore rouge ; on peut aussi opérer la calcination dans un creuset de porcelaine dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène, en se servant de l'appareil représenté page 178.

DOSAGE DU PROTOXYDE DE MERCURE.

Si le protoxyde de mercure se trouve dans une dissolution, on peut le précipiter au moyen de l'acide chlorhydrique étendu ou au moyen de la dissolution d'un chlorure alcalin, et on le détermine à l'état de protochlorure de mercure ; mais il est nécessaire que la dissolution soit très étendue, et elle ne doit pas être chauffée. Il faut en outre que cette dissolution contienne une quantité d'acide nitrique libre aussi petite que possible : en effet, par l'action de cet acide même à la température ordinaire, une petite quantité de protochlorure de mercure pourrait être transformée en bichlorure de mercure qui resterait dissous. On recueille le protochlorure de mercure sur un filtre taré, et on le dessèche à 100 degrés.

SÉPARATION DES OXYDES DU MERCURE.

Séparation des oxydes du mercure et de l'oxyde d'argent.

On sépare complètement le bioxyde de mercure de l'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, qui précipite seulement l'oxyde d'argent. Pour que la séparation puisse s'effectuer convenablement, il faut que la dissolution qui contient les deux oxydes ne soit pas trop concentrée ; en outre, on doit éviter d'employer un trop grand excès d'acide chlorhydrique. Après que le chlorure d'argent s'est précipité, on décante pour en séparer la liqueur qui le surnage ; on chauffe le chlorure d'argent avec une petite quantité d'acide nitrique ; on ajoute de l'eau ; on traite le tout par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on filtre. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du chlorure d'argent, on précipite le mercure par une des méthodes qui ont été indiquées précédemment : la méthode la plus convenable est de précipiter le mercure par l'acide phosphoreux à l'état de protochlorure de mercure. En opérant de cette manière, on obtient des résultats exacts.

Lorsque la dissolution dans laquelle il se trouve en même temps de l'oxyde d'argent et du bioxyde de mercure contient une quantité d'acide nitrique libre aussi petite que possible, le chlorure d'argent qui se précipite lorsqu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique ou une dissolution de chlorure alcalin, contient quelquefois du nitrate basique de bioxyde de mercure, et peut, par suite, être coloré légèrement en jaune. Dans ce cas surtout, il est absolument indispensable d'opérer comme on vient de l'indiquer.

Lorsque la dissolution contient, en même temps que l'oxyde d'argent, non-seulement du nitrate de bioxyde, mais aussi du nitrate de protoxyde

de mercure, il se précipite, par l'action de l'acide chlorhydrique, outre le chlorure d'argent, du protochlorure de mercure. Si la dissolution est étendue, il est difficile de transformer complètement le protoxyde de mercure en bioxyde de mercure, en traitant par l'acide nitrique, avec l'aide de la chaleur, avant d'ajouter l'acide chlorhydrique; on transforme ainsi la plus grande partie seulement du protoxyde de mercure en bioxyde. Mais après que le chlorure d'argent s'est déposé et après que la liqueur surnageante a été décantée, il est plus facile de transformer en bichlorure de mercure et en nitrate de bioxyde de mercure le protochlorure de mercure mélangé avec le chlorure d'argent, en traitant par l'acide nitrique avec l'aide de la chaleur; on peut purifier ainsi complètement le chlorure d'argent.

Lorsqu'on n'ajoute qu'une très petite quantité d'acide chlorhydrique ou de dissolution de chlorure de sodium à une dissolution nitrique d'oxyde d'argent et de bioxyde de mercure, surtout si la quantité d'oxyde d'argent est petite, tandis que la quantité de bioxyde de mercure est considérable, il ne se produit pas de précipité, ou s'il s'en produit un, il se dissout lorsqu'on agite. C'est seulement lorsqu'on ajoute une quantité d'acide chlorhydrique ou de chlorure de sodium suffisante pour que le bioxyde de mercure puisse se transformer en bichlorure, que l'oxyde d'argent se sépare à l'état de chlorure d'argent.

Si la combinaison que l'on doit analyser contient du protoxyde de mercure et de l'oxyde d'argent, il faut d'abord transformer le protoxyde de mercure en bioxyde. On arrive, dans la plupart des cas, à un bon résultat en faisant digérer à chaud avec de l'acide nitrique la substance à l'état solide ou à l'état de dissolution concentrée. Comme cela a déjà été indiqué, il est cependant difficile de transformer complètement le protoxyde de mercure en bioxyde en traitant la dissolution par l'acide nitrique. Lorsque, par conséquent, la plus grande partie du protoxyde de mercure a été transformée en bioxyde, on doit étendre la dissolution d'une certaine quantité d'eau, et la traiter par l'acide chlorhydrique; après que le chlorure d'argent s'est déposé et après que la liqueur surnageante a été décantée, on chauffe le chlorure d'argent avec de l'acide nitrique, et on opère comme il a été indiqué.

La séparation de l'oxyde d'argent et du bioxyde de mercure peut très bien être opérée aussi au moyen de l'acide cyanhydrique; on peut employer ce dernier à l'état de dissolution aqueuse ou à l'état de dissolution alcoolique. Il se précipite ainsi du cyanure d'argent que l'on détermine de la manière indiquée page 271. Dans la liqueur filtrée, on peut précipiter le bioxyde de mercure par le gaz hydrogène sulfuré.

Mais si la dissolution contient, outre le bioxyde de mercure, du protoxyde de mercure, le cyanure d'argent qui se précipite est mélangé de mercure métallique. Après que le précipité s'est séparé, on décante la liqueur qui le surnage, et on chauffe le cyanure d'argent avec de l'acide nitrique pour dissoudre le mercure. Lorsque la dissolution du mercure est opérée, on

ajoute de l'eau, puis encore un peu d'acide cyanhydrique, et on filtre le tout.

D'après *Fresenius* et *Haidlen*, on peut aussi séparer le mercure de l'argent au moyen du cyanure de potassium. Dans ce cas aussi, le mercure doit être dans la dissolution à l'état de bioxyde; s'il est à l'état de protoxyde, il faut traiter d'abord la dissolution par l'acide nitrique avec l'aide de la chaleur, afin de transformer le protoxyde en bioxyde. Si la dissolution est très acide, on la neutralise approximativement, mais non complètement, par un carbonate alcalin. On ajoute ensuite la dissolution de cyanure de potassium, en continuant à en ajouter jusqu'à ce que le précipité formé se redissolve complètement. La dissolution ainsi obtenue contient du cyanure double d'argent et de potassium et du cyanure double de mercure et de potassium. On ajoute un excès d'acide nitrique qui décompose les deux cyanures doubles, en transformant tout le cyanure de potassium en nitrate de potasse. Le cyanure d'argent insoluble se sépare, tandis que le cyanure de mercure soluble reste dissous. Dans la dissolution filtrée, on peut déterminer le mercure au moyen de l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de mercure.

Pour séparer l'oxyde d'argent de l'oxyde de mercure, on peut, en traitant par l'hydrogène sulfuré la dissolution qui contient les deux oxydes, précipiter ces deux oxydes à l'état de sulfures, recueillir ces sulfures sur un filtre pesé d'avance, les dessécher, et lorsqu'ils sont desséchés, déterminer leur poids. On enlève du filtre les sulfures aussi bien que possible, et on chauffe jusqu'au rouge, dans un petit creuset de porcelaine muni de son couvercle, la portion des sulfures ainsi enlevée du filtre, que l'on a préalablement déterminée; le sulfure de mercure se volatilise, tandis que le sulfure d'argent reste comme résidu: on détermine le poids de ce dernier et la quantité de sulfure de mercure est donnée par la perte. On obtient un résultat encore plus exact en calcinant les sulfures dans un courant de gaz hydrogène au moyen de l'appareil indiqué page 105; mais, dans le cas qui nous occupe, on n'obtient pas de sulfure d'argent: on obtient de l'argent métallique (page 273). De la quantité des sulfures, on déduit celle des oxydes.

On conçoit bien que la calcination, soit qu'on l'opère dans une atmosphère de gaz hydrogène ou non, doit être effectuée sous une cheminée d'un bon tirage, afin que l'on ne soit pas incommodé par les vapeurs de mercure.

On peut également, dans le mélange des deux sulfures, déterminer directement le mercure en transformant le sulfure de mercure en bichlorure de mercure au moyen d'un courant de gaz chlore sec et en faisant distiller ce bichlorure, afin de le séparer du chlorure d'argent qui s'est formé en même temps. La meilleure méthode pour opérer cette détermination est la suivante, que l'on peut du reste employer pour séparer le sulfure de mercure d'un très grand nombre de sulfures. Après avoir recueilli les sulfures sur un filtre taré, après les avoir desséchés et en

avoir déterminé le poids, on en introduit une portion déterminée dans la boule D d'un tube de verre à boule taré, et on en détermine exactement le poids. On met ce tube en communication avec un appareil qui puisse donner un dégagement de gaz chlore bien sec, et on dispose le tout comme dans la figure 9, ci-jointe. Dans le ballon A, on produit du gaz chlore en faisant réagir de l'acide chlorhydrique sur du peroxyde de manganèse (1);

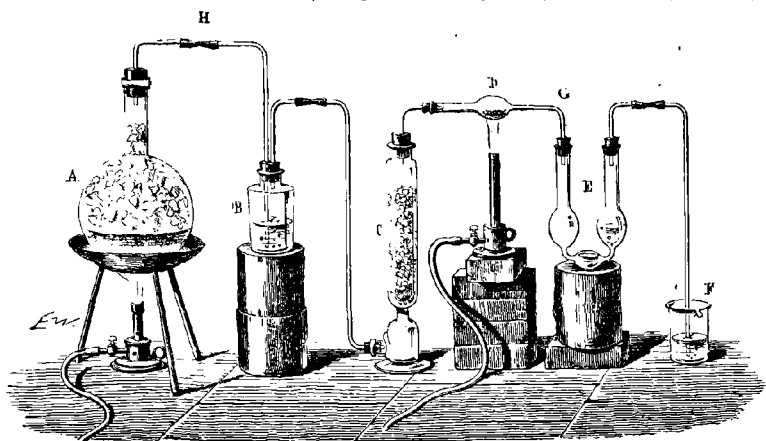


Fig. 9.

pour obtenir le chlore entièrement anhydre, on le fait passer d'abord dans l'acide sulfurique concentré du flacon B, et ensuite dans l'appareil C, qui est rempli de gros morceaux de chlorure de calcium; on met, par son autre extrémité, le tube D en communication avec le récipient E, qui contient de l'eau. De ce récipient, le gaz qui se dégage passe dans un vase de verre F, qui contient une dissolution d'hydrate de potasse. Lorsque tout l'appareil est rempli de gaz chlore, qui exerce une action très vive, même à la température ordinaire, sur les sulfures contenus dans la boule D, de telle sorte que le soufre de ces sulfures passe à l'état de chlo-

(1) Lorsque, dans un laboratoire, on a très souvent besoin de chlore pour différentes opérations, spécialement pour des recherches analytiques, il est, sans contredit, très convenable de se servir, pour obtenir le dégagement de chlore, de la méthode qui a été proposée par *Mohr*. On remplit un ballon qui ne doit pas être trop petit de morceaux assez gros de peroxyde de manganèse de bonne qualité dont on a séparé la poudre fine. Les morceaux de peroxyde de manganèse doivent avoir une grosseur variant de celle d'une petite noix à celle d'une noisette. On en introduit dans le ballon une quantité suffisante pour que la plus grande partie du col en soit remplie. On y ajoute une quantité d'acide chlorhydrique telle que la panse du ballon en soit à peu près à moitié pleine. Il se produit déjà à la température ordinaire un dégagement de gaz chlore que le peroxyde de manganèse chasse à la partie supérieure du ballon et qui est ainsi séparé du gaz acide chlorhydrique qui a été entraîné en même temps : en effet, ce dernier, en passant sur le peroxyde de manganèse en morceaux placé dans la partie supérieure du ballon, se transforme également en gaz chlore. Lorsqu'on a dégagé une quantité suffisante de gaz chlore et lorsqu'on n'a plus

rure de soufre, tandis que le mercure et l'argent sont transformés en bichlorure de mercure et en chlorure d'argent, on chauffe très légèrement la boule D, pour chasser dans le récipient E le bichlorure de mercure et le chlorure de soufre, qui se dissolvent dans l'eau contenue dans ce récipient. Lorsqu'on a laissé agir le gaz chlore pendant un temps suffisant, le chlorure de soufre se dissout ordinairement en totalité, en se transformant en acide sulfurique et en acide chlorhydrique; mais souvent il se sépare du soufre de couleur jaune et de consistance molle. On chasse, au moyen de la petite lampe, le bichlorure de mercure qui s'est déposé dans le tube recourbé à angle droit qui met en communication le tube D avec l'appareil E, de manière que le bichlorure dépasse la courbure de ce tube et ne puisse se déposer qu'à proximité du bouchon du récipient. On fait du reste bien, dès le commencement de l'opération et même de temps en temps, pendant l'opération, de chasser ainsi le bichlorure de mercure solide qui s'est déposé, afin qu'il ne puisse pas boucher le tube. Lorsqu'il ne se dégage plus de bichlorure de mercure de la boule D, cela indique que la réaction est terminée; on laisse refroidir lentement le tout en faisant passer du gaz chlore dans l'appareil jusqu'à ce que le refroidissement soit complètement opéré: Après le refroidissement, on sépare le tube à boule D du récipient E, en déterminant au moyen d'un trait de lime la section du tube D, précisément au point G où il se courbe, et on fait passer avec soin dans le récipient E tout ce qui se trouve dans la portion du tube que l'on a séparée; on enlève ensuite le ballon A, et on insuffle lentement en H un courant d'air dans l'appareil jusqu'à ce que l'air qui sort en G ne présente plus aucune odeur de chlore; il vaut du reste mieux adapter en H un gazomètre rempli d'air atmosphérique au moyen duquel on peut faire passer un courant d'air dans l'appareil.

On pèse le tube à boule D avec son contenu (qui est du chlorure d'argent), en ayant soin d'y ajouter la portion du tube de verre qui en a été séparée et que l'on a préalablement lavée et desséchée. Du poids du chlorure d'argent que l'on obtient ainsi, on déduit la quantité d'argent qui était contenue dans la quantité totale des sulfures à analyser. On peut très bien

besoin de l'appareil, on décante la liqueur brune qui contient du sesquichlorure de manganèse, et on la sépare ainsi du peroxyde de manganèse qui n'a pas encore été attaqué: cette liqueur doit être mise de côté dans un flacon, afin de pouvoir être employée pour opérer un nouveau dégagement de chlore lorsqu'on en a besoin; on laisse au contraire le peroxyde de manganèse dans le ballon. Lorsqu'on veut ensuite obtenir un nouveau dégagement de chlore, et lorsque, pour y arriver, on verse la dissolution de sesquichlorure de manganèse sur le peroxyde de manganèse contenu dans le ballon, cette dissolution peut bien ne plus contenir une quantité d'acide chlorhydrique libre suffisante pour dégager du gaz chlore en réagissant sur le peroxyde de manganèse à la température ordinaire; mais si on place le ballon sur un petit bain de sable et si on chauffe faiblement au moyen d'une petite lampe, on obtient un dégagement de gaz chlore. On peut, en ayant soin de décarter la liqueur chaque fois que l'on s'en est servi, employer cette liqueur plusieurs fois, avant qu'il soit nécessaire d'y ajouter de nouveau de l'acide chlorhydrique.

enlever de la boule du tube D le chlorure d'argent fondu, en introduisant dans cette boule de petits morceaux de zinc métallique et une petite quantité d'eau. Au bout de quelque temps, le chlorure d'argent s'est transformé en argent métallique ; on peut d'abord enlever en partie cet argent par des lavages avec de l'eau, et séparer enfin le reste en le dissolvant dans l'acide nitrique. On peut aussi, dans le même but, remplacer l'appareil à chlore par un appareil qui puisse produire un dégagement de gaz hydrogène, et chauffer dans un courant de gaz hydrogène le chlorure d'argent fondu ; ce dernier se transforme ainsi facilement en argent métallique dont on peut opérer la dissolution au moyen de l'acide nitrique.

On verse avec soin dans un verre la liqueur contenue dans le récipient E, et on la fait chauffer, mais seulement extrêmement peu, jusqu'à ce qu'elle ne sente plus le chlore libre. S'il s'est séparé du soufre, une petite quantité et quelquefois même la totalité de ce soufre se dissout par l'action du chlore libre ; si le soufre ne s'est pas dissous, il a du moins, par l'action de la chaleur, cessé d'être mou, et il est devenu dur. On le recueille sur un filtre et, dans la liqueur filtrée, on détermine la quantité de mercure en le précipitant, soit à l'état de protochlorure de mercure au moyen de l'acide phosphoreux, soit à l'état de sulfure de mercure, au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

La dissolution d'hydrate de potasse contenue dans le vase F ne sert positivement qu'à absorber l'excès de gaz chlore, de manière que l'on n'en soit pas incommodé dans le laboratoire. C'est seulement lorsqu'on fait passer, sans aucune précaution, dans l'appareil un courant de gaz chlore trop violent, que le courant de gaz peut entraîner dans le vase F des vapeurs de bichlorure de mercure qui sont alors absorbées par la dissolution de potasse. S'il en était ainsi, on devrait sursaturer cette dissolution par l'acide chlorhydrique et la laisser digérer jusqu'à ce que tout l'hypochlorite et tout le chlorate de potasse qui y sont contenus soient complètement décomposés ; on peut alors réunir la liqueur avec celle qui était contenue dans le récipient E, et déterminer le mercure qui se trouve dans la liqueur totale.

Comme le sulfure de mercure ne se décompose pas, ou ne se décompose presque pas par l'action d'un acide nitrique, qui n'est pas très concentré, tandis que les autres sulfures qui sont précipités par le gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution acide, se décomposent facilement par l'action d'un acide nitrique, de concentration moyenne, qui dissout le métal que contiennent ces sulfures, on pourrait aussi se servir d'acide nitrique un peu étendu, pour séparer avec facilité le sulfure de mercure, non-seulement du sulfure d'argent, mais aussi du sulfure de cuivre, du sulfure de bismuth, du sulfure de cadmium, et même du sulfure de plomb et du sulfure de zinc. Cette méthode, que l'on emploie avec beaucoup d'avantage dans les recherches d'analyse qualitative, ne donne cependant pas des résultats très exacts, ce qui vient de ce que l'acide nitrique dissout toujours une petite quantité de mercure, surtout lorsqu'on opère avec

l'aide de la chaleur, et lorsqu'on fait bouillir l'acide avec le sulfure. Si cependant, dans une analyse, de très petites quantités des sulfures indiqués se trouvent en présence d'une très petite quantité de sulfure de mercure, on peut se servir de cette méthode ; en effet, elle donne un résultat qui approche beaucoup de l'exactitude.

Certains alliages, et même certaines combinaisons oxydées qui contiennent du mercure et de l'argent, peuvent, lorsqu'on les chauffe dans un creuset de porcelaine, perdre le mercure par volatilisation, tandis que l'argent reste comme résidu ; on peut alors déterminer avec exactitude la quantité de ce dernier.

Séparation des oxydes du mercure et du bioxyde de cuivre.

On peut, suivant *v. Bonsdorff*, séparer les oxydes du mercure du bioxyde de cuivre de la manière suivante : On ajoute à la dissolution des deux oxydes de l'acide chlorhydrique, en ayant soin de transformer préalablement au moyen de l'acide nitrique le protoxyde de mercure en bioxyde, lorsque le mercure était sous le premier état ; on sursature ensuite la dissolution par la potasse, et on précipite le mercure à l'état de protochlorure en opérant comme cela a été indiqué page 279 et suivantes. Mais on a déjà observé, page 281, que cette méthode doit être rejetée parce qu'elle ne donne que des résultats très inexacts.

La séparation du bioxyde de cuivre et du bioxyde de mercure peut aussi être effectuée au moyen du cyanure de potassium, en opérant comme il a été indiqué pour la séparation du bioxyde de cuivre et de l'oxyde de cadmium au moyen du même réactif (page 263).

La méthode la plus convenable pour séparer le bioxyde de cuivre des oxydes du mercure est sans contredit celle qui consiste à précipiter dans la dissolution le mercure à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux. Si, par suite, la dissolution ne contient pas de l'acide chlorhydrique ou un chlorure, on y ajoute de l'acide chlorhydrique. Dans la liqueur séparée du protochlorure de mercure, on précipite le bioxyde de cuivre au moyen du gaz hydrogène sulfuré. On obtient par cette méthode des résultats très exacts. Elle a en outre le grand avantage qu'il est indifférent que le mercure existe dans la dissolution à l'état de protoxyde ou à l'état de bioxyde, ou bien à l'état de mélange des deux degrés d'oxydation. Si le mercure est à l'état de protoxyde, la séparation s'effectue complètement au moyen de l'acide chlorhydrique seul ; on doit cependant observer qu'il est excessivement difficile, et pour ainsi dire impossible, d'obtenir, même dans une dissolution étendue, du protoxyde de mercure, de telle sorte qu'il n'y en ait pas de traces plus ou moins considérables qui se transforment en bioxyde. On opère donc avec plus de certitude en ajoutant de l'acide phosphoreux à la liqueur décantée et séparée ainsi du protochlorure de mercure, afin de transformer en protochlorure les traces de bioxyde de mercure qu'elle pourrait contenir,

Lorsque les oxydes du mercure et du cuivre ont été précipités tous deux ensemble d'une dissolution au moyen du gaz hydrogène sulfuré, on peut, après avoir desséché les sulfures précipités, les décomposer par le gaz chlore, en opérant comme pour le mélange de sulfure de mercure et de sulfure d'argent (page 296). On doit, dans le cas qui nous occupe, comme pour le mélange de sulfure de mercure et de sulfure d'argent, déterminer le poids du mélange des deux sulfures, après les avoir préalablement fait dessécher à 100 degrés pour pouvoir en introduire une quantité déterminée dans la boule D (fig. 9, page 296). Mais on ne peut tirer de ce poids aucune conclusion relative à la composition du mélange, lorsqu'on n'a déterminé qu'un seul métal, parce que le sulfure de mercure seul peut être desséché sans changer de composition, tandis que cela n'a pas lieu pour le sulfure de cuivre. En outre, on ne peut pas, du poids du chlorure de cuivre, qui reste dans la boule D, après l'expérience, déduire la proportion du cuivre, parce que le contenu de la boule est un mélange de protochlorure de cuivre et de bichlorure de cuivre en proportions indéterminées. Plus la température à laquelle on a chauffé la boule est élevée, plus la quantité de protochlorure de cuivre qui s'y trouve après l'expérience est grande. On porte la boule dans de l'eau qui contient de l'acide nitrique et on dissout ainsi le tout; dans la dissolution, on précipite le bioxyde de cuivre, de préférence au moyen du gaz hydrogène sulfuré. — Pour chauffer le mélange des deux sulfures dans le gaz chlore, on doit observer les mêmes précautions que pour chauffer le mélange de sulfure d'argent et de sulfure de mercure. Si l'on chauffe trop fortement sans précaution, il peut facilement, avec les vapeurs de bichlorure de mercure et de chlorure de soufre, se volatiliser des traces de protochlorure de cuivre. Si, dans la dissolution du récipient E, on ne détermine que le mercure, cela ne présente aucun inconvénient : on peut, du reste, après avoir précipité le mercure à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux, précipiter au moyen de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur filtrée les traces de bioxyde de cuivre qui peuvent s'y trouver. Mais on peut analyser plus facilement le mélange de sulfure de cuivre et de sulfure de mercure en le mettant en suspension dans une dissolution étendue d'hydrate de potasse et en faisant passer dans la liqueur ainsi obtenue un courant de gaz chlore. Les sulfures se dissolvent facilement, surtout si on chauffe un peu la liqueur. Dans la dissolution filtrée, on sépare le bioxyde de mercure du bioxyde de cuivre de préférence au moyen de l'acide phosphoreux. Les sulfures peuvent être soumis à l'action de l'hydrate de potasse et du gaz chlore avec le filtre même sur lequel on les a recueillis.

Si la combinaison qui contient l'oxyde de cuivre et l'oxyde de mercure est solide, et s'il ne s'y trouve pas d'autres substances, on peut déterminer très facilement la quantité de bioxyde de cuivre contenue dans le mélange, en calcinant un certain poids de ce mélange dans un creuset de platine ou de porcelaine; l'oxyde de cuivre reste comme résidu, tandis que l'oxyde

de mercure se volatilise à l'état de mercure et d'oxygène ; on détermine alors la quantité d'oxyde de mercure par la perte.

Dans les amalgames, on peut aussi séparer le cuivre du mercure par la calcination de l'amalgame dans un creuset de porcelaine ; mais comme, pendant le refroidissement, le cuivre qui reste comme résidu pourrait s'oxyder, on fait bien d'opérer la volatilisation du mercure dans une atmosphère de gaz hydrogène. On se sert pour cela d'un appareil semblable à celui que l'on emploie pour la réduction de l'oxyde de cobalt par le gaz hydrogène (page 178).

Séparation du bioxyde de mercure et de l'oxyde de plomb.

Pour analyser une combinaison solide d'oxyde de mercure et d'un oxyde de plomb quelconque, on peut opérer de la manière suivante : On verse de l'acide chlorhydrique sur la combinaison, et on la chauffe ; il se forme ainsi du chlorure de plomb et du bichlorure de mercure. Si la combinaison contenait du peroxyde de plomb et non de l'oxyde de plomb ordinaire, il se dégage, dans cette opération, du chlore libre ; on ajoute ensuite de l'alcool concentré qui dissout le bichlorure de mercure, tandis que le chlorure de plomb reste insoluble. On le recueille sur un filtre pesé d'avance ; on le lave avec de l'alcool, on le dessèche et on le pèse. On additionne la dissolution alcoolique de bichlorure de mercure d'une certaine quantité d'eau, et on précipite le mercure par une des méthodes indiquées précédemment. Lorsqu'on est dans l'intention de transformer le bichlorure de mercure en protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux, il n'est pas nécessaire de chasser préalablement l'alcool.

Cette méthode peut également être employée lorsque l'oxyde de plomb et le bioxyde de mercure existent dans une dissolution à l'état de combinaison avec un acide qui peut être séparé au moyen de l'acide chlorhydrique. On ajoute de l'acide chlorhydrique à la dissolution ; on évapore la dissolution en chauffant très légèrement, et on traite le résidu par l'alcool.

Une meilleure méthode pour séparer l'oxyde de plomb de l'oxyde de mercure est d'ajouter de l'acide sulfurique à la dissolution concentrée des deux oxydes, et d'y verser ensuite une quantité d'alcool équivalente à environ $\frac{1}{6}$ du volume de la liqueur ; il se sépare ainsi du sulfate de plomb. La quantité d'acide sulfurique que l'on ajoute ne doit pas être trop peu considérable, parce qu'il pourrait, par l'action de l'eau, se former du sulfate basique de bioxyde de mercure, de couleur jaune, que l'acide sulfurique très étendu ne dissout pas. S'il s'est formé du sulfate basique de bioxyde de mercure, on décante la liqueur qui le surnage et on chauffe le résidu avec un peu d'acide sulfurique, qui doit être étendu de 3 à 5 parties d'eau seulement ; on ajoute de l'eau et de l'alcool. On lave le sulfate de plomb avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acide sulfurique étendu et d'alcool. Si la dissolution contient de l'acide chlor-

hydrique ou un chlorure soluble, la formation du sulfate basique de bioxyde de mercure n'a pas lieu.

Le bioxyde de mercure peut aussi être séparé de l'oxyde de plomb au moyen du cyanure de potassium: on opère de la même manière que pour la séparation de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de cadmium (page 230). Par l'action du cyanure de potassium, l'oxyde de plomb est précipité, tandis que l'oxyde de mercure se dissout à l'état de cyanure de mercure et de potassium. Dans cette dissolution, on précipite le mercure par le gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de mercure.

Le bioxyde de mercure, au contraire, ne peut pas être complètement séparé de l'oxyde de plomb, au moyen de l'acide phosphoreux, en présence de l'acide chlorhydrique. On ne peut pas éviter qu'il se précipite avec le protochlorure de mercure une petite quantité de chlorure de plomb. Si, après avoir bien lavé le protochlorure de mercure, l'avoir desséché et pesé, on en détermine la volatilisation par l'action de la chaleur, il reste comme résidu une petite quantité de chlorure de plomb fondu.

On ne peut pas non plus, au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, séparer le bioxyde de mercure de l'oxyde de plomb, même en faisant bouillir plusieurs fois le tout avec une nouvelle quantité de potasse. Non-seulement il reste avec l'oxyde de mercure une plus grande proportion d'oxyde de plomb qu'avec l'oxyde de cuivre lorsqu'on veut le séparer de l'oxyde de plomb au moyen de l'hydrate de potasse (page 262), mais, par le lavage, il se dissout aussi une quantité d'oxyde de mercure qui n'est pas peu considérable, et qui se précipite de nouveau dans la dissolution alcaline d'oxyde de plomb, en sorte que le bioxyde de mercure que l'on recueille sur le filtre contient beaucoup d'oxyde de plomb, et que la dissolution alcaline d'oxyde de plomb contient de l'oxyde de mercure.

Lorsque l'oxyde de mercure et l'oxyde de plomb ont été précipités ensemble par le gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfures, on peut en effectuer la séparation au moyen du gaz chlore, en opérant comme pour le mélange de sulfure de mercure et de sulfure d'argent (page 296), et comme pour le mélange de sulfure de mercure et de sulfure de cuivre (page 300). De même que dans ce dernier cas, on doit recueillir le mélange de sulfure de mercure et de sulfure de plomb sur un filtre pesé d'avance, le dessécher et le peser; mais on ne peut pas, avec une complète certitude, déduire de la quantité des sulfures ainsi obtenue la proportion relative du plomb et du mercure, en déterminant la quantité d'un seul des deux métaux. En effet, le sulfure de plomb change légèrement de composition par la dessiccation, bien que cependant les modifications qu'il éprouve ne soient pas aussi prononcées que celles du sulfure de cuivre dans les mêmes circonstances. En chauffant les sulfures dans le gaz chlore, on doit en outre avoir soin qu'il ne se volatilise pas un peu de chlorure de plomb; on ne doit donc, pour aider la décomposition, chauffer qu'à une température très peu élevée.

Séparation des oxydes du mercure et de l'oxyde de bismuth.

On opère très bien la séparation du bioxyde de mercure et de l'oxyde de bismuth au moyen de l'acide phosphoreux, pourvu que l'on ait soin d'ajouter une quantité suffisante d'acide chlorhydrique de manière qu'il ne puisse pas se précipiter, en même temps que le protochlorure de mercure, du chlorure basique de bismuth. On doit laver d'abord le protochlorure de mercure avec de l'eau qui soit additionnée d'acide chlorhydrique, et ensuite avec de l'eau pure. Dans la liqueur filtrée, on précipite le bismuth de préférence au moyen du gaz hydrogène sulfuré, et, dans le sulfure de bismuth ainsi obtenu, on détermine la quantité de bismuth en faisant fondre ce sulfure avec du cyanure de potassium (page 237). Il n'est pas convenable, dans le cas qui nous occupe actuellement, de précipiter le bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth, à cause de la présence de l'acide phosphorique; en effet, le chlorure basique de bismuth précipité contiendrait un peu d'acide phosphorique; mais on peut, dans ce cas, déterminer la quantité de bismuth contenue dans le chlorure basique de bismuth précipité, en le faisant fondre avec du cyanure de potassium (page 235).

Séparation du bioxyde de mercure et de l'oxyde de cadmium.

On peut effectuer la séparation du bioxyde de mercure et de l'oxyde de cadmium, comme celle du bioxyde de mercure et de l'oxyde de cuivre (page 299), au moyen de l'acide phosphoreux. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du protochlorure de mercure, on précipite l'oxyde de cadmium par le gaz hydrogène sulfuré.

D'après *Fresenius et Haidlen*, la séparation des deux oxydes peut aussi être opérée au moyen du cyanure de potassium. On ajoute du cyanure de potassium à la dissolution jusqu'à ce que le précipité qui s'était formé d'abord se redissolve; on additionne le tout d'un excès d'acide nitrique très étendu, et on fait bouillir. Le cyanure de mercure n'est pas décomposé, tandis que le cyanure de potassium et le cyanure de cadmium sont transformés en nitrates. Après avoir chassé complètement l'acide cyanhydrique, on précipite l'oxyde de cadmium par le carbonate de potasse, et on détermine dans la liqueur filtrée le mercure au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Si, dans une dissolution acide, on a précipité ensemble le sulfure de mercure et le sulfure de cadmium par le gaz hydrogène sulfuré, on peut très bien analyser le mélange des deux sulfures en le traitant par une dissolution d'hydrate de potasse avec le filtre sur lequel on l'a recueilli, et en les soumettant ensuite à l'action du gaz chlore. On opère comme pour l'analyse du mélange de sulfure d'argent et de sulfure de cuivre (page 300).

Séparation des oxydes du mercure, des oxydes de l'urane, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer, du manganèse, des oxydes terreux et des oxydes alcalins.

On a déjà indiqué, page 284, que le mercure, soit qu'il existe dans une dissolution à l'état de bioxyde, de protoxyde, de chlorure ou de cyanure, peut en être complètement précipité par le gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de mercure. Comme sa précipitation par le gaz hydrogène sulfuré peut être opérée même dans une dissolution acide, on peut par ce moyen le séparer complètement des oxydes indiqués qui ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré dans une dissolution acide.

L'oxyde de mercure peut aussi être séparé de la plupart des mêmes bases au moyen de l'acide phosphoreux, pourvu qu'il y ait de l'acide chlorhydrique ou des chlorures dans la dissolution. On doit surtout conseiller l'emploi de cette méthode pour la séparation de l'oxyde de mercure et de l'oxyde de zinc; en effet, l'hydrogène sulfuré, dans les dissolutions qui ne contiennent pas une grande quantité d'un acide inorganique énergique à l'état libre, peut précipiter, outre le sulfure de mercure, une petite quantité de sulfure de zinc. Lorsqu'on a précipité le mercure à l'état de protochlorure, on doit de préférence, lorsque cela est possible, séparer dans la liqueur filtrée l'autre oxyde à l'état de sulfure au moyen du sulfure d'ammonium, à cause de la présence de l'acide phosphorique.

Lorsque celles des bases indiquées qui peuvent être transformées en sulfures insolubles, par l'action du sulfure d'ammonium, dans une dissolution neutralisée ou même rendue basique au moyen de l'ammoniaque, ont été précipitées par le sulfure d'ammonium simultanément avec le sulfure de mercure, on peut séparer complètement le sulfure de mercure des autres sulfures préalablement desséchés, en chauffant le mélange des sulfures dans un creuset de porcelaine, lors même que la composition de ces sulfures pourrait subir une profonde modification par la dessiccation; les sulfures des autres métaux restent alors comme résidu à un état d'oxydation plus ou moins prononcée. Les combinaisons du zinc, du fer et du manganèse peuvent alors être déterminées avec exactitude à l'état de sulfures en les mélangant avec un peu de soufre en poudre, et en les calcinant dans une atmosphère de gaz hydrogène (page 105); mais la quantité du sulfure de mercure est, dans ce cas, difficile à déterminer. La calcination du mélange des sulfures en présence du gaz hydrogène pourrait bien être opérée dans un appareil à boule, ou même dans une petite cornue; mais, dans tous les cas, la détermination du sulfure de mercure sublimé présente un certain degré de difficulté. — Du reste, lorsque les sulfures ont été précipités ensemble par le sulfure d'ammonium, il est facile d'analyser le mélange de ces sulfures en y ajoutant une dissolution étendue d'hydrate de potasse, et en faisant passer ensuite du gaz chlore dans cette dissolution. On opère, comme pour la décomposition d'un mélange de sulfure de

mercure et de sulfure de cuivre, par une dissolution d'hydrate de potasse et par le gaz chlore (page 300).

Dosage du bioxyde de mercure et du protoxyde de mercure lorsqu'ils se trouvent ensemble.

Lorsqu'une dissolution contient en même temps du bioxyde de mercure et du protoxyde de mercure, et lorsqu'on veut déterminer la quantité de chacun de ces deux oxydes, on doit, surtout lorsque cette dissolution est acide, l'étendre d'une grande quantité d'eau; on y ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique, qui précipite le protoxyde de mercure à l'état de protochlorure de mercure. On recueille ce protochlorure de mercure sur un filtre pesé d'avance; on le dessèche à 100 degrés, et, du poids du chlorure ainsi desséché, on déduit la quantité de protoxyde de mercure. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du protochlorure de mercure, on précipite le bioxyde de mercure qui peut s'y trouver à l'état de protochlorure de mercure au moyen de l'acide phosphoreux, ou bien à l'état de sulfure de mercure au moyen du gaz hydrogène sulfuré, et on en déduit la quantité de bioxyde de mercure contenue dans la dissolution.

Dans la précipitation du protochlorure de mercure, on doit, surtout si la liqueur contient de l'acide nitrique, avoir soin de l'étendre d'une très grande quantité d'eau, parce que, sans cela, une petite quantité de protochlorure de mercure pourrait être transformée en bichlorure de mercure. En outre, on ne doit pas recueillir immédiatement le protochlorure de mercure sur un filtre, mais on doit le recueillir seulement au bout de quelque temps; on doit surtout éviter l'emploi de la chaleur, parce que non-seulement l'acide chlorhydrique seul pourrait alors transformer un peu de protochlorure de mercure en bichlorure avec séparation de mercure métallique, mais en outre, en présence de l'acide nitrique, la totalité du protochlorure de mercure précipité pourrait être dissoute.

Si la substance dans laquelle le protoxyde et le bioxyde de mercure se trouvent simultanément est insoluble dans l'eau, on la traite à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique très étendu; le protoxyde de mercure reste alors, dans la plupart des cas, comme résidu insoluble à l'état de protochlorure de mercure, tandis que le bioxyde de mercure, qui s'est transformé en bichlorure, se dissout; on peut alors déterminer la quantité de mercure contenue dans cette dissolution. Mais si la substance insoluble contient de l'acide nitrique, il est bon de la dissoudre d'abord dans l'acide nitrique très étendu, et d'ajouter seulement ensuite de l'acide chlorhydrique à la dissolution; si, en effet, on ajoutait de l'acide chlorhydrique, même étendu, à une substance insoluble contenant de l'acide nitrique, une petite quantité de protochlorure de mercure pourrait être transformée en bichlorure et se dissoudre.

Les substances solides qui contiennent du protoxyde de mercure, peuvent aussi être mélangées intimement avec du chlorure de sodium réduit en poudre fine, et traitées par l'eau. Il se produit du protochlorure de mer-

cure qui reste insoluble, et la liqueur filtrée ne contient plus de mercure. Si la combinaison solide dans la composition de laquelle il entre du protoxyde de mercure est basique, le protochlorure de mercure, qui reste comme résidu insoluble, n'est pas blanc, mais il est gris-verdâtre et contient du protoxyde, ou plutôt de l'oxychlorure de mercure. Dans ce cas, la séparation du mercure à l'état de protochlorure ne peut être opérée qu'en traitant par l'acide chlorhydrique étendu la combinaison préalablement réduite en poudre fine. Si on traite la combinaison d'abord par le chlorure de sodium et ensuite par l'acide chlorhydrique étendu, il peut arriver qu'elle reste jaunâtre.

XXX. — RHODIUM.

DOSAGE DU RHODIUM.

Non-seulement le rhodium se rencontre dans le minerai naturel de platine, mais il est en outre une partie constituante essentielle de la plupart des espèces d'osmiure d'iridium; ce métal existe aussi dans les résidus des mines de platine qui restent insolubles après le traitement de la mine de platine par l'eau régale; mais il se trouve surtout en quantité considérable dans les précipités qui se produisent lorsqu'on traite par le fer métallique ou par le zinc métallique les eaux mères que l'on a séparées du précipité jaune de chlorure double ammoniaco-platinique qui s'est formé par l'action du chlorure d'ammonium. On ne pourra expliquer que plus loin comment on le sépare de ces combinaisons.

Lorsque le rhodium est contenu dans une dissolution à l'état de bioxyde ou de bichlorure de rhodium, ou plutôt à l'état de sesquioxyde ou de sesquichlorure, le meilleur moyen d'en effectuer la détermination est, suivant *Berzelius*, d'ajouter à la dissolution un excès de carbonate de soude, d'évaporer la dissolution jusqu'à siccité et de calciner dans un creuset de platine la masse desséchée, ou de la chauffer seulement fortement. Si on traite alors par l'eau, l'oxyde de rhodium reste comme résidu; on le recueille sur un filtre, et on le lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique et ensuite avec de l'eau; on calcine avec le filtre l'oxyde de rhodium ainsi lavé; on le réduit par le gaz hydrogène, et on détermine le poids du métal réduit. On peut très bien opérer cette réduction par le gaz hydrogène dans un creuset de porcelaine, en se servant de l'appareil qui a été décrit page 178, pour la réduction de l'oxyde de cobalt par le gaz hydrogène. Cette réduction s'opère si facilement, que c'est à peine s'il est nécessaire de chauffer.

On peut aussi réduire l'oxyde par le gaz hydrogène avant de le traiter par l'acide chlorhydrique, et laver le métal obtenu avec de l'acide chlor-

hydrique et de l'eau pour en séparer toute trace d'oxyde alcalin qui pourrait y être mélangée; on le calcine ensuite de nouveau dans une atmosphère de gaz hydrogène.

Une dissolution d'hydrate de potasse peut être également employée, et peut même être employée de préférence au carbonate de soude pour précipiter l'oxyde de rhodium. On doit éviter d'ajouter un excès considérable du précipitant, et il faut chauffer le tout jusqu'à l'ébullition; en effet, c'est seulement alors que l'oxyde de rhodium est précipité complètement. L'oxyde, après avoir été lavé, est également traité par le gaz hydrogène, qui en opère la réduction.

Lorsque le rhodium se trouve dans une dissolution en présence d'autres métaux, il est difficile de le séparer de ces métaux; en effet, la précipitation du rhodium par le gaz hydrogène sulfuré n'est pas complète; mais la plus grande partie seulement de ce métal est précipitée par le réactif indiqué.

La précipitation du rhodium et sa séparation des autres métaux, spécialement de ceux qui se rencontrent en même temps dans la mine de platine, s'appuient surtout sur la solubilité de la combinaison double du sesquichlorure de rhodium et du chlorure d'ammonium dans une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium. On expliquera plus loin avec détail que cette propriété peut permettre de séparer le sel double d'ammonium et de rhodium des combinaisons analogues des autres métaux de la mine de platine, et notamment des combinaisons analogues du platine, de l'iridium, de l'osmium et du ruthénium. La séparation du rhodium s'appuie en outre sur ce que le rhodium à l'état métallique est insoluble dans l'acide nitrique, ce qui permet de séparer le rhodium des métaux qui n'appartiennent pas à la catégorie des métaux nobles, ainsi que du palladium, de l'argent et du mercure; elle s'appuie en outre sur ce que le rhodium à l'état métallique, lorsqu'il n'est pas allié, mais lorsqu'il est seulement mélangé avec d'autres métaux, ainsi qu'à l'état d'oxyde, lorsqu'il a été calciné, ne se dissout pas dans les acides simples, ni même dans l'eau régale. Enfin, la séparation du rhodium, non-seulement des métaux avec lesquels il se rencontre dans la mine de platine, mais aussi de ceux qui peuvent être employés dans l'analyse de ce minerai, s'appuie sur ce que les combinaisons du sesquichlorure de rhodium avec les métaux alcalins, notamment avec le chlorure de sodium, sont insolubles dans l'alcool, tandis que les combinaisons doubles du chlorure de sodium avec les chlorures de platine, d'iridium, de cuivre, de fer et de mercure sont solubles dans l'alcool. C'est même de cette manière que *Wollaston*, qui a découvert le rhodium, l'a isolé la première fois. La dissolution de la mine de platine dans l'eau régale était sursaturée par l'hydrate de potasse ou de soude (cette dissolution contient le rhodium: en effet, dans la mine de platine, le rhodium est allié avec le platine et devient ainsi soluble dans l'eau régale). Après avoir précipité le palladium par le cyanure de mercure, *Wollaston* ajoutait de l'acide chlorhydrique à la liqueur filtrée pour

transformer en chlorure l'excès de cyanure de mercure, et évaporerait jusqu'à siccité. Il réduisait en poudre fine la masse desséchée, et la traitait par l'alcool d'une pesanteur spécifique de 0,837. Cet alcool dissout les combinaisons doubles du chlorure de sodium avec les chlorures de tous les métaux qui étaient contenus dans la masse desséchée, à l'exception de la combinaison du chlorure de sodium avec le chlorure de rhodium, qui reste comme résidu insoluble, sous la forme d'une poudre rouge foncé dont on opère le lavage au moyen de l'alcool; on sépare ensuite le rhodium du chlorure de sodium par la méthode qui sera expliquée plus loin.

Nous devons encore citer ici une réaction du rhodium qui a été utilisée pour le séparer des autres métaux. Lorsqu'on fait fondre le rhodium avec du nitrate de potasse après y avoir ajouté de l'hydrate de potasse, il se produit un degré supérieur d'oxydation du rhodium (RhO^3), qui est entièrement insoluble dans les oxydes alcalins, dans l'acide chlorhydrique et même dans l'eau régale; mais il contient de la potasse, que l'on peut en séparer au moyen de l'acide nitrique concentré. On peut ensuite opérer la réduction de cet oxyde à l'état de rhodium métallique en le chauffant dans un courant de gaz hydrogène (Claus).

Lorsque le rhodium est à l'état métallique ou à l'état d'oxyde préalablement calciné, on doit, pour le dissoudre, se servir, suivant *Berzelius*, du bisulfate de potasse avec lequel on le fait fondre. Le rhodium se dissout avec dégagement d'acide sulfureux; mais la dissolution s'opère lentement et exige que, pendant la fusion, le creuset de platine soit recouvert d'un couvercle de platine qui ferme bien, afin que l'excès d'acide ne se volatilise pas très facilement. Aussitôt que, en enlevant le couvercle, la masse saline se fige à la surface et cristallise, on enlève le creuset du feu et on le laisse refroidir; on épuise la masse saline par l'eau bouillante et on traite de nouveau le résidu insoluble par du bisulfate de potasse. Lorsque le sel fondu ne contient qu'une petite quantité de rhodium, il est rouge et transparent; mais lorsqu'il en est saturé, il est si foncé, qu'il en paraît noir. Après le refroidissement, le sel fondu est de couleur foncée ou jaune clair, suivant que la quantité d'oxyde de rhodium qu'il contient est plus ou moins considérable. Il se dissout lentement dans l'eau froide, mais se dissout facilement dans l'eau chaude; la dissolution est jaune. — Il est nécessaire de ne pas opérer la fusion à une température trop élevée parce que le sulfate de rhodium obtenu par la fusion pourrait être en partie réduit.

Aussi longtemps que le bisulfate de potasse se colore, on doit faire fondre de nouveau le résidu insoluble avec une nouvelle quantité de bisulfate de potasse. Pour n'avoir pas besoin, dans cette analyse, d'employer de trop grandes quantités de bisulfate de potasse, on peut, lorsque ce sel a perdu la plus grande partie de son acide libre, ajouter des poids déterminés d'acide sulfurique distillé, chauffer avec précaution le tout jusqu'à ce que l'eau de l'acide soit chassée, et continuer la fusion. Le résidu

insoluble doit également être fondu avec une nouvelle quantité de bisulfate de potasse jusqu'à ce que ce dernier reste incolore et jusqu'à ce que l'on se soit ainsi convaincu qu'il ne peut plus enlever de rhodium au résidu. — On peut ainsi séparer le rhodium des métaux qui ne sont pas attaqués par le bisulfate de potasse. Les autres métaux de la mine de platine spécialement, à l'exception du palladium, ne sont ni attaqués, ni dissous par le bisulfate de potasse en fusion.

Mais cette opération exige beaucoup de temps, et on ne peut y avoir recours que lorsqu'il s'agit de dissoudre seulement de très petites quantités de rhodium. Ordinairement, même après une dizaine et une vingtaine de traitements d'une même quantité de minerai par le bisulfate de potasse, il reste encore beaucoup de rhodium qui ne s'est pas dissous.

On peut séparer le rhodium de quelques-uns des métaux avec lesquels il se rencontre, en soumettant la combinaison à l'action d'un courant de gaz chlore à la température du rouge naissant, après l'avoir préalablement mélangée avec du chlorure de sodium. Le chlorure double de rhodium et de sodium qui se produit ainsi, est insoluble dans l'alcool, tandis que les combinaisons correspondantes du platine, de l'iridium, du ruthenium et des autres métaux, sont solubles dans l'alcool ; mais cette réaction ne peut être examinée que plus loin. Nous décrivons seulement ici la méthode particulière qui a été employée par *Deville* et *Debray*, pour extraire le rhodium de la matière que l'on obtient en précipitant par le fer ou par le zinc métallique les eaux mères dont on a précipité le platine à l'état de chlorure double ammoniaco-platinique ; le rhodium étant ainsi obtenu, on peut en déterminer la quantité.

On fait d'abord fondre cette matière avec un poids de plomb métallique égal au sien, et avec un poids double de litharge. Lorsque le creuset dans lequel on opère la fusion est bien rouge, et lorsque la litharge est bien liquide, on agite une ou deux fois, on laisse refroidir lentement et on retire le culot de plomb qu'on nettoie bien, et qui contient tous les métaux moins oxydables que le plomb. On traite ce culot par l'acide nitrique étendu de son poids d'eau qui, outre le plomb, dissout le cuivre et le palladium. La substance pulvérulente et métallique qui reste insoluble, est bien lavée, puis mêlée avec un soin extrême avec cinq fois son poids de bioxyde de baryum pulvérisé, que l'on a pesé exactement. La matière introduite dans un creuset de terre est portée au rouge pendant une ou deux heures, reprise par l'eau, puis par l'eau régale qui en dégage une grande quantité d'acide osmique, que l'on peut recueillir par distillation. Lorsque la liqueur a perdu complètement l'odeur de l'acide osmique, on y ajoute la quantité d'acide sulfurique qui est nécessaire pour précipiter la baryte de la dissolution des chlorures. On fait bouillir, on filtre, on fait évaporer en ajoutant à la liqueur d'abord un peu d'acide nitrique, puis, au bout de quelque temps, un grand excès de sel ammoniac. On évapore jusqu'à siccité en chauffant à 100 degrés, et on lave le résidu de la dessiccation avec une dissolution concentrée de sel ammoniac qui

enlève tout le rhodium, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus sensiblement colorées en rose. On évapore la liqueur filtrée après y avoir ajouté un grand excès d'acide nitrique qui détruit le sel ammoniac, et, quand il ne reste plus que le sel de rhodium, on achève l'évaporation dans un creuset de porcelaine; on mouille la matière avec un peu de sulfure d'ammonium, et on la mélange avec trois ou quatre fois son poids de soufre. On introduit le creuset de porcelaine muni de son couvercle dans un creuset de terre, et on remplit l'intervalle avec de la brasque. On chauffe le tout au rouge vif, et il reste dans le creuset du rhodium métallique que l'on peut considérer comme pur lorsqu'on l'a fait bouillir longtemps successivement avec de l'eau régale et avec de l'acide sulfurique concentrés. Après qu'il a été ainsi purifié, on peut en déterminer le poids.

Si l'on veut cependant obtenir le rhodium complètement pur, il faut lui faire subir une autre purification. On le mélange avec trois ou quatre fois son poids de zinc, on le fait fondre au rouge faible, on brasse bien, on laisse reposer un peu et on coule. Au moment où l'alliage se fait, il se développe une chaleur telle qu'une partie du zinc peut être volatilisée; il faut recouvrir alors le creuset avec le plus grand soin. L'alliage, traité par l'acide chlorhydrique concentré, laisse dissoudre beaucoup de zinc et il reste une matière cristallisée, qui n'est autre qu'un alliage à proportions définies de zinc et de rhodium. Cet alliage est dissous par l'eau régale; la dissolution est traitée par un excès d'ammoniaque jusqu'à dissolution complète ou à peu près complète du précipité qui s'était formé d'abord. Après quelque temps d'ébullition et une évaporation convenable, on obtient une combinaison jaune peu soluble du chlore et d'une base ammoniacorhodique que l'on fait cristalliser plusieurs fois, et qui, calcinée avec un peu de soufre dans un creuset de charbon à une température très élevée, donne du rhodium pur et aggloméré qu'on peut ensuite, de même que les autres métaux de la mine de platine, faire fondre sans perte au moyen du chalumeau à gaz, dont la construction a été indiquée par *Deville et Debray*.

On pourrait probablement simplifier la méthode de *Deville et Debray*, en calcinant dans une atmosphère de gaz hydrogène la combinaison du sesquichlorure de rhodium avec le chlorure d'ammonium, qui est soluble dans le chlorure d'ammonium; on obtiendrait ainsi du rhodium métallique.

Séparation du rhodium et du cuivre.

Si une dissolution contient du rhodium et du cuivre, on les sépare, suivant *Berzelius*, de la manière suivante: On décante la liqueur dans un flacon muni d'un bouchon rodé à l'émeri et on y fait passer du gaz hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la liqueur en soit saturée. On ferme le flacon et on laisse reposer le tout pendant douze heures dans un en-

droit chaud; la totalité du sulfure de cuivre et la plus grande partie du sulfure de rhodium se précipitent. On filtre la liqueur et, en la chauffant, on obtient encore du sulfure de rhodium, que l'on ajoute au précipité de sulfures qui s'était produit d'abord. Pendant que ces précipités sont encore humides, on les grille dans un creuset de platine, en continuant le grillage tant qu'il se produit encore un peu d'acide sulfureux. Lorsque le grillage est terminé, on traite la masse par l'acide chlorhydrique concentré; l'acide dissout du sulfate basique de bioxyde de cuivre, et se colore en vert, tandis que l'oxyde de rhodium reste comme résidu insoluble. Dans la dissolution, on précipite le bioxyde de cuivre au moyen d'une dissolution de potasse.

La liqueur, filtrée et séparée ainsi des sulfures, contient encore une petite quantité de rhodium. Après avoir fait chauffer la dissolution pour en séparer l'hydrogène sulfuré, on précipite cette petite quantité de rhodium au moyen du carbonate de soude, de la manière qui a été expliquée précédemment. On réduit par le gaz hydrogène l'oxyde de rhodium obtenu, et on pèse le rhodium métallique qui en résulte.

Lorsqu'on s'occupera de l'analyse des minerais de platine, on montrera comment, dans l'analyse de ces minerais, on sépare le cuivre du rhodium.

Séparation du rhodium et du fer.

Le rhodium peut se rencontrer non-seulement avec le cuivre, mais aussi avec le fer : en effet, on a quelquefois allié de petites quantités de rhodium avec l'acier. D'après *Berzelius*, on sépare le rhodium du fer de la manière suivante. Dans la dissolution acide, on précipite, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, la plus grande partie du rhodium à l'état de sulfure de rhodium; on grille ce dernier, et on le transforme ainsi en oxyde de rhodium. La liqueur filtrée est additionnée d'acide nitrique et chauffée, afin de transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer. On précipite ce dernier par l'ammoniaque; on le lave, on le calcine et on le pèse. Le sesquioxyde de fer ainsi obtenu contient encore de l'oxyde de rhodium qui, à cet état, se dissout avec le sesquioxyde de fer dans l'acide chlorhydrique. On réduit le sesquioxyde de fer au moyen du gaz hydrogène, et on dissout le métal dans l'acide chlorhydrique, en ayant soin de chauffer lorsqu'on approche du terme de l'opération. Bien que l'on n'ait pas pu déterminer à quel état se trouve le rhodium qui reste comme résidu, on peut, en le calcinant au contact de l'air, le transformer en oxyde de rhodium. On retranche son poids de celui du sesquioxyde de fer, et on en déduit la quantité de fer qui se trouvait alliée au rhodium.

La liqueur que l'on a traitée par l'ammoniaque contient encore une petite quantité de rhodium, que l'on obtient en ajoutant à la dissolution une quantité suffisante de carbonate de soude, en évaporant ensuite jusqu'à siccité, en chauffant le résidu et en traitant par l'eau chaude; il reste alors

de l'oxyde de rhodium comme résidu insoluble. On réunit les quantités d'oxyde de rhodium que l'on a obtenues, et on réduit cet oxyde de rhodium par le gaz hydrogène.

Lorsqu'on a fait fondre une combinaison du rhodium avec du bisulfate de potasse et lorsqu'on a traité par l'eau la masse fondue, on peut, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution et en faisant bouillir, transformer le sulfate de rhodium en chlorure de rhodium. La dissolution devient ainsi rose-rouge. Si on la traite à la température ordinaire par le carbonate de baryte, il ne s'en précipite pas d'oxyde de rhodium; mais le sesquioxyde de fer, lorsqu'il s'en trouve, se précipite, ce qui permet de séparer ces deux oxydes.

Séparation du rhodium et des oxydes alcalins.

Lorsque le rhodium, sous forme de chlorure, se trouve en combinaison avec les chlorures alcalins, on peut en opérer la séparation en calcinant la combinaison au rouge intense. Le chlorure de rhodium est ainsi réduit à l'état de rhodium métallique, dont on détermine le poids après l'avoir lavé. Mais en opérant ainsi, il se volatilise une quantité plus ou moins grande de chlorure alcalin. Il vaut donc bien mieux décomposer les chlorures doubles par le gaz hydrogène dans un appareil à boule, en les chauffant à une température qui n'a pas besoin d'être très élevée. On chauffe jusqu'à ce que le chlorure de rhodium (dont la décomposition par le gaz hydrogène produit de l'acide chlorhydrique) soit réduit, et jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de fumées blanches lorsqu'on approche une baguette de verre humectée d'ammoniaque de l'extrémité du tube par laquelle se dégage le courant de gaz hydrogène. On pèse ensuite la masse qui reste comme résidu, et qui est formée de rhodium métallique et de chlorure alcalin; on la traite par l'eau qui dissout le chlorure alcalin; on recueille sur un filtre le rhodium réduit; on le dessèche, on le calcine dans un courant de gaz hydrogène et on le pèse. On évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée, et on détermine le poids du chlorure alcalin ainsi obtenu. — En opérant ainsi, on n'a besoin d'employer qu'une chaleur peu élevée, et de chauffer seulement jusqu'à une température rouge sombre très peu intense: de cette manière, on n'a pas à craindre qu'il se volatilise aucune trace de chlorure alcalin.

XXXI. — PALLADIUM.

DOSAGE DU PALLADIUM.

Lorsque le palladium a été obtenu par la calcination du cyanure de palladium, de l'iodure de palladium et du nitrate de protoxyde de palladium au contact de l'air, il s'oxyde à sa surface, qui se recouvre d'une légère couche d'oxyde de couleur vert-bleuâtre. Son poids augmente, par suite, légèrement. Il doit donc être réduit au moyen du gaz hydrogène. Pour opérer cette réduction, il n'est cependant pas nécessaire de chauffer dans un courant de gaz hydrogène, au moyen de l'appareil représenté page 478, le palladium qui a été partiellement oxydé. Il suffit de faire passer seulement un courant de gaz hydrogène sur ce palladium, en opérant à la température ordinaire; il est ainsi réduit en peu d'instant. Dans cette opération, il y a élévation de température, en sorte que l'eau qui s'est formée par la réduction se volatilise entièrement; on laisse refroidir, et on détermine le poids du métal. On doit se garder de faire réagir sur le palladium un courant d'hydrogène trop fort qui pourrait l'amener au rouge, parce que l'hydrogène pourrait s'enflammer et le palladium pourrait alors s'oxyder de nouveau par le refroidissement.

On peut, au moyen d'une dissolution de cyanure de mercure, précipiter le palladium de ses dissolutions, dans lesquelles il est ordinairement à l'état de nitrate de protoxyde ou bien à l'état de protochlorure, et cette méthode est celle qui a été précisément employée par le chimiste qui a découvert le palladium pour le séparer des métaux qui l'accompagnent dans la mine de platine.

Lorsqu'on précipite le palladium de ses dissolutions au moyen du cyanure de mercure, on doit observer certaines précautions. Si la dissolution de protochlorure de palladium ou de nitrate de protoxyde de palladium est acide, ainsi que cela arrive toujours, puisque ces deux sels, surtout le dernier, ne peuvent être tenus en dissolution qu'en présence d'un excès d'acide libre, l'acide libre, en réagissant sur le cyanure de mercure que l'on ajoute, met en liberté de l'acide cyanhydrique qui détermine la dissolution d'une petite quantité du cyanure de palladium précipité. Cela a lieu surtout lorsque l'acide libre est de l'acide chlorhydrique, tandis que cela n'a presque pas lieu lorsque l'acide est de l'acide nitrique. Lorsqu'on veut, dans une dissolution de chlorure de palladium qui contient de l'acide chlorhydrique libre, précipiter le palladium au moyen du cyanure de mercure, on doit par conséquent ajouter un excès de sel de mercure, et exposer le tout à l'action d'une température peu élevée jusqu'à ce que l'odeur d'acide cyanhydrique ait disparu, et jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique libre ait été transformé en bichlorure de mercure. Lorsque la quantité d'acide libre qui existe dans la dissolution est trop considérable, on peut en saturer une partie par un carbonate alcalin, et

spécialement par le carbonate de soude, de manière cependant que la réaction de la liqueur reste encore sensiblement acide. Le précipité est généralement blanc, mais il peut être quelquefois un peu jaunâtre; il faut attendre quelque temps pour lui laisser le temps de se déposer : en effet, il se dépose lentement, surtout lorsqu'il n'y en a qu'une petite quantité. On ne doit pas conseiller de le recueillir sur un filtre pesé d'avance, afin de déduire la quantité de palladium du poids du cyanure de palladium préalablement desséché : en effet, le précipité, outre le cyanure de palladium, contient souvent encore une petite quantité de mercure; mais si on calcine fortement ce précipité, le cyanure de palladium se transforme en palladium métallique, qui, après avoir été ainsi obtenu, doit être encore réduit par le gaz hydrogène à la température ordinaire de la manière qui a été indiquée précédemment. On doit avoir soin de dessécher complètement le précipité de cyanure de palladium avant d'en opérer la calcination.

Lorsque la précipitation du palladium a été opérée dans une dissolution de protochlorure de palladium ou dans une dissolution du palladium dans l'eau régale, le précipité est très volumineux; il bouche facilement les pores du filtre, et il est par conséquent difficile à laver : on doit donc, avant de le recueillir sur le filtre, chercher à le laver par décantation dans le vase dans lequel la précipitation a eu lieu. Après avoir été desséché, ce précipité se présente, comme l'alumine desséchée, sous la forme de masses agglutinées qui sont de couleur vert-jaunâtre, et qui décrépitent fortement lorsqu'on les chauffe; aussi doit-on en opérer la calcination avec soin pour qu'il ne se produise aucune perte. Il faut calciner très fortement le précipité pour le transformer complètement en palladium métallique. Par la première action de la chaleur, le cyanure de palladium se transforme en paracyanure de palladium, qui n'est décomposé que par une température très élevée. On obtient un très bon résultat lorsque, pendant la calcination, on augmente encore la chaleur au moyen d'un chalumeau à gaz, et on doit continuer à calciner jusqu'à ce que deux pesées successives s'accordent, en ayant soin, avant chaque pesée, de traiter le palladium par le gaz hydrogène à la température ordinaire.

Lorsque la précipitation du palladium au moyen du cyanure de mercure a eu lieu dans une dissolution de nitrate de protoxyde, les propriétés du précipité sont tout autres : le précipité n'est pas gélatineux, mais il est cailloteux, et peut être lavé facilement et rapidement avec de l'eau chaude. Le palladium, même dans une dissolution nitrique d'un certain degré d'acidité, peut être entièrement précipité par le cyanure de mercure, sans qu'il soit nécessaire, dans ce cas, de saturer approximativement la dissolution par un carbonate alcalin. Lorsqu'on dessèche le précipité, il prend l'aspect d'une poudre de couleur blanc-jaunâtre, et ne donne pas de morceaux présentant l'aspect vitreux. Ce précipité contient une petite quantité de nitrate basique de bioxyde de mercure, ou même, par un lavage plus prolongé, une petite quantité de bioxyde de mercure. Si on le calcine forte-

ment, il se transforme complètement, de même que l'autre précipité, en palladium métallique.

On obtient de cette manière des résultats très exacts. Si cependant une dissolution acide de palladium a été saturée par le carbonate de soude, de manière que l'oxyde alcalin ne prédomine même qu'extrêmement peu, une assez grande quantité de palladium reste dissoute.

Lorsqu'on doit précipiter le palladium par le cyanure de mercure dans une dissolution qui contient de l'alcool, il est nécessaire de s'assurer d'abord que cette dissolution ne contient aucun autre métal : en effet, lorsque les dissolutions de quelques autres métaux, comme le platine, l'or, etc., etc., contiennent de l'alcool, la dissolution de cyanure de mercure y produit, par un contact prolongé et par l'action de la chaleur, des précipités qui ont quelque ressemblance avec le précipité de cyanure de palladium, et que l'on pourrait confondre avec ce dernier.

On peut, dans la dissolution de nitrate de protoxyde de palladium, aussi bien que dans la dissolution de protochlorure de palladium, précipiter complètement, au moyen de l'acide iodhydrique, le palladium à l'état d'iodure de palladium, et cette méthode peut être employée, dans certains cas, pour séparer le palladium de plusieurs autres métaux. Mais on doit opérer avec précaution : en effet, le palladium ne peut souvent pas être séparé complètement de ses dissolutions au moyen de l'acide iodhydrique. On emploie, par suite, plutôt la dissolution de palladium pour précipiter l'iode de ses combinaisons, que la dissolution d'acide iodhydrique pour doser le palladium. Cependant le palladium est complètement précipité de ses dissolutions par l'acide iodhydrique, même lorsque cet acide, ainsi que cela arrive ordinairement, est coloré en brun par l'iode qu'il tient en dissolution. Si l'on emploie un très grand excès d'acide iodhydrique, il peut se dissoudre une petite quantité d'iodure de palladium ; mais la précipitation est complète lorsqu'on a préalablement ajouté une grande quantité d'eau. Si l'on n'ajoute de l'eau qu'après la précipitation, l'iodure de palladium ne paraît pas être complètement précipité ; on doit, du reste, éviter d'employer un très grand excès d'acide iodhydrique. Quoi qu'il en soit, il est toujours bon d'étendre la dissolution de palladium d'une grande quantité d'eau avant d'y ajouter la dissolution d'acide iodhydrique, mais non après avoir ajouté cet acide.

Le précipité noir de protoiodure de palladium peut être facilement lavé. On peut le recueillir sur un filtre pesé d'avance, et le dessécher à une température un peu inférieure à 100 degrés (de 80 à 90 degrés). Du poids du protoiodure de palladium ainsi desséché, on déduit celui du palladium. Si, pour dessécher l'iodure de palladium précipité, on l'expose pendant quelque temps à une température de 100 degrés, il peut s'en volatiliser une très petite quantité d'iode, ce qui peut donner une petite perte qui, cependant, est très peu considérable. Mais il est plus sûr et plus commode de calciner le protoiodure de palladium dans un petit creuset de porcelaine ou dans un creuset de platine (ce dernier n'est pas attaqué par cette opé-

ration). Par la calcination, l'iode se volatilise complètement et facilement, et le palladium reste comme résidu à l'état métallique. On en détermine le poids, après l'avoir exposé pendant très peu de temps à l'action d'un courant de gaz hydrogène à la température ordinaire, pour réduire la petite quantité d'oxyde qui a pu se former par la calcination.

C'est seulement dans une dissolution de nitrate de protoxyde de palladium, et non dans une dissolution de protochlorure de palladium, que la précipitation du palladium par l'acide iodhydrique peut être opérée convenablement; en effet, dans une dissolution de protochlorure de palladium, un excès d'acide iodhydrique peut maintenir une petite quantité de palladium en dissolution encore plus facilement que dans une dissolution de nitrate de protoxyde de palladium. Au lieu d'acide iodhydrique, on ne doit pas employer une dissolution d'iodure de potassium, parce que l'iodure de palladium est soluble dans un excès d'iodure de potassium. Si l'excès d'iodure de potassium ajouté est très faible, et si l'on a eu soin d'étendre la liqueur d'une grande quantité d'eau avant d'y ajouter l'iodure de potassium, la presque totalité du palladium est précipitée à l'état d'iodure. Mais si l'on a ajouté seulement un petit excès d'iodure de potassium à une dissolution concentrée de palladium, et si l'on étend seulement ensuite la dissolution d'une grande quantité d'eau, l'iodure de palladium n'est pas complètement précipité.

Bien que, en observant les précautions indiquées, on puisse obtenir des résultats assez exacts par la précipitation du palladium au moyen de l'acide iodhydrique, ce mode de détermination du palladium ne peut toujours être borné qu'à certains cas. En effet, si une dissolution contient des sels étrangers, notamment des sels de potasse ou de soude en quantité un peu considérable, le palladium n'en est pas précipité par l'acide iodhydrique.

SÉPARATION DU PALLADIUM ET DES AUTRES MÉTAUX.

Le palladium peut être précipité de ses dissolutions acides par le gaz hydrogène sulfuré, ce qui permet de le séparer facilement du fer et des autres métaux, qui ne sont pas précipités par le gaz hydrogène sulfuré dans des dissolutions acides. De tous les métaux contenus dans la mine de platine, le palladium est celui qui peut être précipité de ses dissolutions le plus facilement et le plus complètement par le gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de palladium. Il n'est cependant pas possible, après avoir fait dessécher le sulfure de palladium ainsi obtenu, d'en déduire avec certitude le poids du palladium. On obtient toujours un poids de sulfure plus fort que le poids donné par le calcul pour le protoxyde, même lorsqu'on a fait attention à ce que le palladium ne fût pas en partie à l'état de bichlorure dans la dissolution. Si, après avoir fait dessécher le sulfure de palladium obtenu, on le calcine dans une atmosphère de gaz hydrogène, même à une température rouge-blanc, produite au moyen d'un petit chalumeau à gaz, il perd la plus grande partie, mais non la totalité

du soufre qu'il contient. Quoiqu'il ne retienne qu'une très petite quantité de soufre, le palladium, ainsi obtenu, fond complètement à une température à laquelle le palladium pur ne fond pas. Lorsqu'il ne se trouve ainsi dans le palladium qu'une quantité très faible de soufre, ce métal fond au degré le moins élevé du rouge, tandis que, en présence d'une plus grande quantité de soufre, il n'est pas fusible à la même température. La facile fusibilité du sulfure de palladium ne permet pas, par suite, d'en bien opérer le grillage.

La solubilité du palladium dans l'acide nitrique peut permettre de le séparer de plusieurs métaux, et notamment des métaux contenus dans la mine de platine. On doit cependant observer ici que, lorsque le palladium ne se trouve allié qu'en petite quantité avec ces métaux, il peut résister à l'action dissolvante de l'acide nitrique. Du reste, l'action qu'exerce sur le palladium l'acide nitrique d'une pesanteur spécifique de 1,2, est faible; même en faisant chauffer le tout pendant quelque temps, il ne se dissout qu'une petite quantité de palladium. Mais l'acide nitrique d'une densité de 1,35 dissout rapidement le palladium avec l'aide de la chaleur; l'action de cet acide nitrique est même presque aussi rapide que celle de l'eau régale. On détermine, dans la dissolution nitrique, la quantité du palladium en évaporant cette dissolution jusqu'à siccité et en calcinant fortement la masse desséchée de manière à obtenir le palladium à l'état métallique. Mais comme le palladium, qui s'était d'abord réduit, s'oxyde de nouveau légèrement, il faut le traiter par le gaz hydrogène de la manière indiquée précédemment et en déterminer ensuite le poids.

Le palladium peut être séparé de quelques métaux, et en particulier de quelques-uns des métaux nobles, par la fusion avec le bisulfate de potasse qui oxyde le palladium, comme le rhodium, et le transforme en sulfate de protoxyde de palladium. Le palladium s'oxyde, du reste, bien plus facilement que le rhodium, par la fusion avec le bisulfate de potasse. Il suffit de faire fondre une seule fois le palladium avec le bisulfate de potasse, d'ajouter de l'acide sulfurique concentré à la masse fondue, et de faire fondre encore une fois le tout pour que le palladium, s'il n'y en a pas une trop grande quantité, se dissolve complètement. La masse fondue est d'une couleur rouge-brun foncé; mais, lorsqu'elle est complètement refroidie, elle devient jaune clair. Elle se dissout complètement dans l'eau. Tandis que, par conséquent, la séparation du rhodium et des autres métaux contenus dans la mine de platine ne peut pas être bien opérée par la fusion avec le bisulfate de potasse, à cause du peu de solubilité du rhodium dans le sel en fusion (page 308), la séparation du palladium et de ces métaux peut être opérée avec avantage au moyen du même réactif.

Au moyen des méthodes que nous venons de décrire, et surtout au moyen du cyanure de mercure, le palladium peut être séparé des dissolutions de presque tous les métaux avec lesquels il peut se rencontrer, à l'exception du cuivre. Le palladium se rencontre avec le cuivre dans le

platine brut, et peut, d'après *Berzelius*, être séparé de la manière suivante : On précipite dans la dissolution acide les deux métaux par le gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfures, et, pendant que les sulfures sont encore humides, on les grille avec le filtre jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. Lorsqu'il est mélangé avec le sulfure de cuivre, le sulfure de palladium ne se laisse pas griller plus facilement que lorsqu'il est seul. Par le grillage, le sulfure de cuivre seul est facilement oxydé, et, dans le résidu du grillage, on aperçoit nettement les globules fondus de sulfure de palladium au minimum de sulfuration. On traite le tout par l'eau régale, on ajoute du chlorure de potassium à la dissolution ainsi obtenue, et on évapore jusqu'à siccité ; on obtient ainsi une masse saline, de couleur foncée, qui contient du chlorure de potassium, du chlorure double de potassium et de cuivre, et du chlorure double de potassium et de bichlorure de palladium (et non du protochlorure de palladium). Si on enlève à la masse saline le chlorure de potassium et le chlorure double de potassium et de cuivre en la traitant par l'alcool d'une densité de 0,833, le sel double de palladium, qui est insoluble dans ce dissolvant, reste comme résidu ; on le recueille sur un filtre pesé d'avance, et on le lave avec de l'alcool. Après l'avoir bien lavé, on le dessèche, on le pèse et on en déduit la quantité de palladium. — On peut encore dissoudre la masse saline dans l'eau bouillante, précipiter dans la dissolution le palladium par le cyanure de mercure, et déterminer par ce procédé la quantité de palladium ; mais cette dernière méthode est plus compliquée. Elle mérite cependant la préférence lorsque la quantité de chlorure de potassium que l'on aurait à enlever au moyen de l'alcool est très considérable.

La dissolution alcoolique du sel de cuivre contient une trace de palladium que l'on ne peut cependant pas négliger entièrement. On évapore la dissolution pour en chasser l'alcool, et on dissout dans l'eau la masse saline. Dans la dissolution ainsi obtenue, on précipite l'oxyde de cuivre par une dissolution d'hydrate de potasse, et on en déduit la quantité de cuivre.

D'après *Döbereiner*, on peut aussi séparer le cuivre du palladium en ajoutant une dissolution de formiate alcalin à la dissolution nitrique des deux métaux convenablement étendue, et en chauffant le tout jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. Le protoxyde de palladium est réduit, et se sépare sous la forme d'une poudre grise ou sous la forme de paillettes miroitantes, tandis que l'oxyde de cuivre reste dissous.

Séparation du palladium et de l'argent.

Si les deux métaux sont en dissolution dans l'acide nitrique, on peut, au moyen de l'acide chlorhydrique, précipiter l'oxyde d'argent à l'état de chlorure d'argent.

Séparation du palladium et des métaux alcalins.

Si le palladium, à l'état de protochlorure de palladium, se trouve en combinaison avec un chlorure alcalin, la séparation peut être opérée de la même manière que celle du chlorure de rhodium et des chlorures alcalins (page 312).

 XXXII. — IRIDIUM.

DOSAGE DE L'IRIDIUM.

La détermination de l'iridium, ainsi que sa séparation des autres métaux analogues, et notamment des autres métaux de la mine de platine, s'appuie surtout sur les propriétés suivantes de quelques-unes de ses combinaisons.

Cette détermination s'appuie d'abord sur ce que les combinaisons doubles que le bichlorure d'iridium forme avec le chlorure de potassium et avec le chlorure d'ammonium sont insolubles dans l'alcool concentré, et surtout dans l'alcool contenant de l'éther, propriété qui leur est commune avec les combinaisons analogues du platine et de l'osmium, ainsi qu'avec les combinaisons du sesquichlorure de rhodium avec les mêmes chlorures (les combinaisons doubles que les chlorures des métaux indiqués forment avec le chlorure de sodium sont, au contraire, solubles dans l'alcool, à l'exception du sesquichlorure double de rhodium et de sodium).

La détermination de l'iridium s'appuie en outre sur ce que les combinaisons doubles du bichlorure d'iridium avec le chlorure d'ammonium et le chlorure de potassium sont insolubles dans les dissolutions aqueuses concentrées de chlorure d'ammonium et de chlorure de potassium, propriété qui leur est commune avec les combinaisons analogues du bichlorure de platine, du bichlorure d'osmium et du sesquichlorure de ruthenium.

Mais cette détermination s'appuie surtout sur ce que la combinaison double que le sesquichlorure d'iridium forme avec le chlorure d'ammonium est soluble dans une dissolution aqueuse concentrée de chlorure d'ammonium, propriété que cette combinaison partage avec la combinaison analogue du sesquichlorure de rhodium (qui a une composition analogue à celle du sesquichlorure d'iridium), ainsi qu'avec la combinaison double du protochlorure de palladium et du chlorure d'ammonium.

La séparation de l'iridium et des métaux analogues s'appuie enfin sur l'insolubilité de ce métal et de ses oxydes dans l'eau régale, propriété que l'iridium partage surtout avec le rhodium. On doit cependant observer ici que l'insolubilité dans l'eau régale ne donne le moyen de séparer l'iridium des métaux qui sont solubles dans l'eau régale, comme le platine, que

lorsque l'iridium est, sous forme de poudre fine, mélangé avec ces métaux, ce qui se présente fréquemment en analyse. Mais si l'iridium, en petite quantité, est positivement allié avec les métaux indiqués, il perd la propriété d'être insoluble dans l'eau régale, et c'est là le motif pour lequel la dissolution de la mine de platine dans l'eau régale contient de petites quantités d'iridium (et de rhodium). D'autre part, des métaux qui, comme le platine, par exemple, sont solubles dans l'eau régale, perdent cette propriété lorsqu'on les allie avec de grandes quantités d'iridium, ainsi que cela a été constaté par *Deville* sur les alliages de platine et d'iridium qu'il a préparés.

C'est surtout la solubilité de la combinaison double de sesquichlorure d'iridium et de chlorure d'ammonium dans une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium que l'on utilise, dans l'analyse des minerais de platine, pour séparer l'iridium; et comme la dissolution de l'iridium dans l'eau régale contient ce métal à l'état de bichlorure, il est important de connaître les influences sous lesquelles le bichlorure d'iridium passe à l'état de sesquichlorure.

La transformation du bichlorure d'iridium en sesquichlorure d'iridium peut s'opérer par l'action des oxydes alcalins ou des bases très énergiques, comme la chaux, par exemple. Il se produit dans ce cas, d'après *Claus*, du sesquichlorure d'iridium et de l'hypochlorite alcalin, ou, si la base employée est de la chaux, de l'hypochlorite de chaux.

Le cyanure de potassium agit de la même manière. Cette réaction avait déjà été observée par *Wähler* et *Mucklé*, et elle a été confirmée ultérieurement par *Claus*. Si l'on traite par une dissolution concentrée de cyanure de potassium un mélange des combinaisons doubles que le bichlorure d'iridium et le bichlorure de platine forment avec le chlorure de potassium, le sel d'iridium est alors transformé en sesquichlorure double d'iridium et de potassium qui se dissout, tandis que le sel de platine n'a pour ainsi dire pas encore subi de modification: par un contact prolongé, le sel de platine se transforme cependant en cyanure double de platine et de potassium, blanc, cristallin.

Le rhodanure de potassium peut aussi agir de la même manière que le cyanure de potassium.

La transformation du bichlorure d'iridium en sesquichlorure peut encore être opérée au moyen de l'acide sulfureux, comme *Fremy* l'a proposé le premier. Lorsqu'on chauffe avec du sulfite acide de soude la combinaison double de bichlorure d'iridium avec le chlorure de potassium, le bichlorure d'iridium peut être transformé non-seulement en sesquichlorure, mais même en protochlorure. La dissolution, qui est de couleur verte lorsqu'elle contient du sesquichlorure, prend alors la couleur rose des dissolutions de protochlorure (*Claus*).

Mais le réactif à l'aide duquel on opère le plus facilement la réduction du bichlorure d'iridium et de ses combinaisons avec les chlorures alcalins, est l'hydrogène sulfuré, et l'emploi de ce réactif est, ainsi qu'on le démontrera

plus loin, le mode le plus convenable pour effectuer la séparation de l'iridium et du platine dans les analyses en petit. Il suffit, pour séparer le platine, lorsqu'il y en a, d'ajouter au bichlorure d'iridium, ou plutôt à ses combinaisons avec les chlorures alcalins, une petite quantité d'eau, et de traiter le tout par une dissolution d'hydrogène sulfuré, en ayant soin de ne verser ce réactif que peu à peu. La réduction s'opère immédiatement, et on obtient une liqueur laiteuse, de couleur verte, qui tient en dissolution du sesquichlorure d'iridium, et qui est troublée par le soufre qui s'est séparé (lorsque le sel d'iridium contenait beaucoup de platine, le soufre en suspension est coloré en brun par le sulfure de platine qui se produit). Les combinaisons du bichlorure d'iridium, lorsqu'elles sont pures, ne laissent séparer que du soufre par l'action d'une dissolution d'hydrogène sulfuré, même lorsqu'on emploie cette dernière en excès. On peut être sûr que la dissolution d'hydrogène sulfuré, même lorsqu'on l'emploie en excès, transforme à la température ordinaire le bichlorure d'iridium seulement en sesquichlorure, et ne produit pas de précipité de sulfure d'iridium. Ce dernier ne se forme à la température ordinaire que par l'action d'un excès considérable d'hydrogène sulfuré, prolongée pendant vingt-quatre heures et même plus. C'est seulement lorsqu'on fait bouillir le bichlorure d'iridium en présence d'un excès d'hydrogène sulfuré qu'il se produit immédiatement du sulfure d'iridium de couleur brun foncé. Mais, dans tous les cas, il s'écoule à la température ordinaire un intervalle de temps très grand entre la transformation du bichlorure d'iridium en sesquichlorure et la production du sulfure d'iridium.

La réduction du bichlorure d'iridium à l'état de sesquichlorure se produit même en évaporant jusqu'à siccité la dissolution du bichlorure, et en maintenant pendant quelque temps à une température de 140 à 150 degrés le résidu de la dessiccation. Si l'on ajoute alors de l'acide chlorhydrique, puis de l'eau, la liqueur que l'on obtient ainsi ne contient que du sesquichlorure. — La transformation du bichlorure d'iridium en sesquichlorure a lieu même lorsqu'on expose la dissolution du bichlorure à la lumière solaire; mais elle exige alors un temps très long (Claus).

D'autre part, on peut transformer le sesquichlorure d'iridium en bichlorure d'iridium en faisant passer dans la dissolution du premier un courant de gaz chlore, ou bien en ajoutant à cette dissolution de l'acide chlorhydrique, puis de l'acide nitrique, et en faisant chauffer le tout.

On voit par conséquent que lorsque l'iridium existe dans une dissolution à l'état de bichlorure, on peut précipiter complètement l'iridium au moyen du chlorure d'ammonium, mais que, lorsqu'il se trouve dans la dissolution à l'état de sesquichlorure, l'iridium est soluble dans une dissolution aqueuse concentrée de chlorure d'ammonium, et peut ainsi être séparé des métaux qui, à l'état de bichlorure, sont, comme le bichlorure d'iridium, précipitables par le chlorure d'ammonium. — Dans la description de l'analyse des minerais de platine que l'on exposera plus loin, on aura souvent occasion de mentionner ces deux réactions de l'iridium.

Lorsque l'iridium existe dans une dissolution à l'état de bichlorure, aussi bien que lorsqu'il s'y trouve à l'état de sesquichlorure, il peut en être précipité par le carbonate de potasse ou par le carbonate de soude. On ajoute à la dissolution un excès d'oxyde alcalin, on évapore le tout jusqu'à siccité, et on chauffe le résidu de la dessiccation jusqu'au rouge dans un creuset de platine. On verse sur la masse calcinée, d'abord de l'eau, puis de l'eau régale, qui ne dissout pas le sesquioxyde d'iridium; on lave cet oxyde avec de l'eau, et on le réduit par le gaz hydrogène.

On décrira plus loin avec détail d'autres méthodes de dosage de l'iridium, lorsqu'il sera question des méthodes que l'on peut employer pour séparer l'iridium de l'osmium et du platine.

SÉPARATION DE L'IRIDIUM.

Séparation de l'iridium et du palladium.

On opère la séparation de l'iridium et du palladium par la fusion avec le bisulfate de potasse qui oxyde l'iridium, mais ne le dissout pas. Comme le palladium se dissout facilement par la fusion avec le bisulfate de potasse, la séparation des deux métaux peut être opérée complètement au moyen de ce réactif lorsque le palladium est seulement mélangé avec l'iridium, ou lorsque ce sont des combinaisons du palladium mélangées avec des combinaisons de l'iridium que l'on soumet à la fusion avec le bisulfate de potasse. Si le palladium est allié à l'iridium, le palladium ne peut être séparé que difficilement, ou ne peut même pas être séparé par la fusion avec le bisulfate de potasse.

L'iridium et le palladium, à l'état métallique, lorsqu'ils ne sont pas alliés, mais lorsqu'ils sont seulement mélangés, peuvent être séparés au moyen de l'acide nitrique, dans lequel le palladium seul se dissout. On a déjà observé page 317 que l'acide nitrique faible dissout très difficilement le palladium; cependant, lorsqu'on veut séparer le palladium de l'iridium au moyen de l'acide nitrique, on doit se servir d'abord d'un acide nitrique d'une densité de 1,2; lorsqu'on a laissé cet acide réagir pendant assez longtemps à une température élevée, on le décante pour le séparer du résidu qui ne s'est pas dissous, on le remplace par un acide nitrique un peu plus énergique, et on recommence jusqu'à ce que l'acide ne se colore plus.

On peut aussi opérer, au moyen de l'eau régale, la séparation de l'iridium et du palladium, mais seulement lorsque les métaux ne sont que mélangés, tandis qu'elle ne peut pas être effectuée au moyen de ce réactif lorsque l'iridium et le palladium sont alliés en proportions telles qu'il existe dans l'alliage une petite quantité d'iridium pour une très grande quantité de palladium. Dans cette méthode, il est encore plus nécessaire que lorsqu'on se sert d'acide nitrique d'employer un acide faible, et de le laisser réagir jusqu'à ce qu'il ne dissolve plus rien. On le remplace alors par une nouvelle quantité d'eau régale, et on continue jusqu'à ce que l'eau régale

ne se colore plus. L'eau régale que l'on emploie dans ce cas doit avoir été préalablement étendue de deux ou trois fois son volume d'eau ; on ne doit pas chauffer à une température plus élevée que 80 degrés, et on doit surtout éviter de faire bouillir.

Dans une dissolution, le palladium, qui peut exister indifféremment dans cette dissolution à l'état de protoxyde aussi bien qu'à l'état de protochlorure, peut être séparé, au moyen du cyanure de mercure, de l'iridium, qui, à l'état de bichlorure ou bien à l'état de sesquichlorure, n'est pas précipité de ses dissolutions par ce réactif.

La séparation de ces deux métaux peut encore être opérée au moyen d'une dissolution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, à laquelle on a ajouté du chlorure d'ammonium pulvérisé. L'iridium, lorsqu'il est à l'état de bichlorure, est complètement précipité, tandis que le protochlorure de palladium reste dissous. La combinaison double du bichlorure d'iridium et du chlorure d'ammonium qui se précipite, doit être lavée avec une dissolution aqueuse concentrée de chlorure d'ammonium. Si l'iridium est à l'état de sesquichlorure, on peut commencer par le transformer en bichlorure au moyen du gaz chlore, ou bien au moyen de l'acide nitrique, avec l'aide de la chaleur.

Lorsque l'iridium, à l'état de bichlorure, a été précipité au moyen du chlorure de potassium, ou au moyen du chlorure d'ammonium en présence de l'alcool, le précipité ne peut contenir qu'une quantité de palladium correspondante à la quantité d'eaux mères que retiennent en général les précipités cristallins. Ce n'est que lorsque l'alcool a été employé à l'état très concentré ou à l'état anhydre qu'il peut aussi se précipiter une petite quantité de la combinaison double du protochlorure de palladium et du chlorure alcalin.

Séparation de l'iridium et du rhodium.

Le rhodium ne peut pas, aussi facilement que le palladium, être séparé de l'iridium par la fusion avec le bisulfate de potasse. Comme le rhodium ne se dissout que difficilement dans le bisulfate de potasse en fusion, on ne doit pas conseiller l'emploi de ce sel pour opérer la séparation de ces deux métaux ; il ne se dissout même aucune trace de rhodium lorsqu'une petite quantité seulement de rhodium est mélangée avec une grande quantité d'iridium.

Non-seulement l'iridium et le rhodium, lorsqu'ils sont à l'état métallique, sont très difficiles à séparer l'un de l'autre par la fusion avec le bisulfate de potasse ; mais leur séparation par ce procédé est aussi très difficile, lorsqu'ils sont à l'état de combinaisons salines. Lorsqu'on fait fondre ces combinaisons avec du bisulfate de potasse, les deux métaux se séparent ; mais le mélange des deux métaux ainsi divisés se comporte presque comme un alliage des deux métaux.

Dans les dissolutions dans lesquelles l'iridium se trouve à l'état de bichlo-

rure et le rhodium à l'état de sesquichlorure, on sépare l'iridium du rhodium en traitant la dissolution par un excès de chlorure d'ammonium. La combinaison de ce dernier sel avec le sesquichlorure de rhodium est soluble dans une dissolution de chlorure d'ammonium, tandis que la combinaison du même sel avec le chlorure d'iridium n'y est pas soluble. Lorsqu'il sera question de l'analyse des minerais de platine, on examinera avec détail ce mode de séparation du rhodium et de l'iridium.

On connaît encore un autre mode de séparation, qui s'appuie sur ce que la combinaison du chlorure de sodium avec le bichlorure d'iridium (ainsi qu'avec le bichlorure de platine) est soluble dans l'alcool, tandis que la combinaison du chlorure de sodium avec le sesquichlorure de rhodium est insoluble dans le même réactif.

Séparation de l'iridium et des autres métaux.

L'iridium peut être précipité complètement, mais lentement, par le gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution acide. On a déjà observé page 321 que, par la première action de l'hydrogène sulfuré sur la dissolution de bichlorure d'iridium, le bichlorure d'iridium se transforme en sesquichlorure, en même temps qu'il se sépare du soufre. Mais, par l'action de la chaleur ou bien par un contact prolongé, il se produit du sulfure d'iridium qui est brun foncé ou même presque noir, et qui ressemble entièrement aux combinaisons que l'on obtient avec le platine, le palladium et le rhodium. Par la dessiccation, le sulfure d'iridium ainsi obtenu ne devient pas acide; on peut donc séparer facilement ainsi l'iridium des substances qui ne sont pas précipitées par le même réactif dans une dissolution acide. Le sulfure d'iridium ainsi précipité doit être lavé avec une dissolution étendue de chlorure d'ammonium, ou avec de l'eau faiblement acide. Il se dissout à la température ordinaire dans l'acide nitrique sans laisser de résidu, et peut, lorsque la dissolution est concentrée, en être précipité par une addition d'acide chlorhydrique, de chlorure de potassium (ou de chlorure d'ammonium) et d'alcool.

Comme le sulfure d'iridium se dissout dans le sulfure d'ammonium, on pourrait ainsi le séparer de plusieurs métaux dont les sulfures sont insolubles dans ce réactif. Le sulfure d'iridium, précipité de cette dissolution par un acide, est soluble, jusqu'à un certain degré, dans l'eau, et après que l'acide a été complètement séparé, l'eau de lavage est fortement colorée en rouge-brun. Un grand excès d'acide empêche cependant la solubilité de l'iridium, et si, par suite, on évapore la liqueur, la portion qui s'était dissoute, se sépare de nouveau à mesure que l'acide devient plus concentré, bien que tout ne soit cependant pas précipité. S'il y a une petite quantité d'acide nitrique dans la liqueur, le sulfure d'iridium s'oxyde par l'évaporation et se transforme en sulfate d'iridium.

XXXIII. — RUTHENIUM.

DOSAGE DU RUTHENIUM.

D'après *Claus*, à qui nous devons surtout ce que nous connaissons sur ce métal et sur ses combinaisons, on peut, au moyen du gaz hydrogène, mais seulement à la température rouge, opérer la réduction des oxydes du ruthenium, et obtenir ainsi le ruthenium à l'état métallique. Si l'oxyde de ruthenium est mélangé avec un oxyde alcalin, comme cela se présente très fréquemment, ou bien avec un chlorure alcalin, on peut les séparer du ruthenium en traitant par l'eau la masse qui reste comme résidu après l'action du gaz hydrogène, et en filtrant. Si l'on veut déterminer le poids du ruthenium, on doit ensuite le dessécher dans une atmosphère de gaz hydrogène : en effet, lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il s'oxyde.

La détermination et la séparation du ruthenium s'appuient surtout sur ce que la combinaison double du sesquichlorure de ruthenium et du chlorure d'ammonium n'est pas soluble dans une dissolution aqueuse très concentrée de chlorure d'ammonium. Lorsque les chlorures de l'iridium, du platine et de l'osmium ont été précipités par le chlorure d'ammonium, le sesquichlorure de ruthenium se trouve par conséquent aussi dans ce précipité. La manière dont on retire le ruthenium de ce précipité sera expliquée plus loin, à l'article OSMIUM, lorsqu'il sera question de l'analyse des différentes espèces d'osmiure d'iridium.

Lorsque le ruthenium existe dans une dissolution à l'état de sesquichlorure, on peut, par l'action seule de la chaleur, le précipiter à l'état d'hydrate de sesquioxyde. Les oxydes alcalins et les carbonates alcalins déterminent aussi dans cette dissolution la précipitation du ruthenium à l'état d'hydrate de sesquioxyde. Mais l'hydrate de sesquioxyde de ruthenium ainsi précipité contient encore plusieurs centièmes d'oxyde alcalin, même lorsqu'on en a opéré le lavage avec beaucoup de soin. Pour déterminer le métal dans ce précipité, on doit le traiter par le gaz hydrogène, de la même manière qu'il a été indiqué précédemment pour l'oxyde précipité.

C'est à l'état de dissolution sous forme de ruthénate alcalin que le ruthenium se présente le plus souvent en analyse. On obtient une dissolution de ruthénate de potasse en faisant fondre au-dessus d'une lampe le ruthenium ou ses combinaisons avec du nitrate ou du chlorate de potasse, additionnés d'hydrate de potasse, ou même avec de l'hydrate de potasse pur (dans ce dernier cas, le métal s'oxyde très facilement aux dépens de l'eau contenue dans l'hydrate de potasse) et en traitant par l'eau la masse fondue : on peut aussi transformer le ruthenium en ruthénate au moyen du peroxyde de baryum. Dans la dissolution du ruthénate de potasse, on précipite le ruthenium à l'état de sesquioxyde, en neutralisant cette dissolution par un acide, par l'acide nitrique par exemple, ou bien en y

faisant passer un courant de gaz acide carbonique. Lorsqu'on a précipité dans la dissolution de ruthénate de potasse le ruthenium à l'état de sesquioxyde au moyen de l'acide sulfurique, on obtient toujours, par la réduction de cet oxyde, un métal qui contient du soufre, ce qui vient de ce que le sesquioxyde précipité retient toujours une petite quantité de l'acide qui a été employé pour décomposer le ruthénate de potasse. Cette petite quantité de soufre ne peut être que difficilement séparée par la calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène; mais la séparation peut en être opérée avec une grande facilité en calcinant fortement le métal au contact de l'air : en effet, il se produit ainsi une oxydation, et le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux. Mais le meilleur mode d'opérer est d'ajouter à la dissolution de ruthénate de potasse de l'alcool, qui détermine également la précipitation du métal à l'état de sesquioxyde. La précipitation par l'alcool doit surtout être préférée à la précipitation par les acides, lorsque le ruthenium provient de l'osmiure d'iridium, parce qu'il se précipite alors en même temps une quantité d'osmium moindre que lorsqu'on emploie les acides, et parce que la séparation du ruthenium et de l'osmium est ensuite moins difficile.

On peut aussi, du reste, faire passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution de la masse fondue, et précipiter, au moyen des acides, le ruthenium à l'état de sulfure de ruthenium; mais il se précipite en même temps une grande quantité de sulfure d'osmium. Le ruthenium pur donne, par la fusion avec l'hydrate de potasse, une masse qui possède, lorsqu'elle est chaude, une couleur vert noirâtre, et lorsqu'elle est froide, une couleur orangée, et qui attire facilement l'humidité. L'osmiure d'iridium, fondu avec la potasse, prend, dans les mêmes circonstances, une couleur jaune verdâtre sale : en effet, par l'action de l'hydrate de potasse seul, l'osmiure d'iridium est bien attaqué, mais l'action n'est pas assez forte pour que les éléments du minéral puissent être entièrement dissociés : l'osmium pur, au contraire, se comporte à l'égard de la potasse comme le ruthenium (Claus).

Dans l'acide hyperruthénique, découvert par *Claus*, on peut aussi déterminer facilement le ruthenium en transformant l'acide hyperruthénique en sesquioxyde de ruthenium. Lorsqu'on traite l'acide hyperruthénique par une dissolution d'hydrate de potasse, l'acide hyperruthénique passe, au bout de quelque temps, à l'état d'acide ruthénique combiné avec la potasse sous forme de ruthénate de potasse, dont on peut précipiter le ruthenium à l'état de sesquioxyde au moyen de l'alcool. L'acide hyperruthénique a, sous ce rapport, de l'analogie avec l'acide osmique (qui, en raison de cette analogie, devrait actuellement être nommé acide hyperosmique) qui, par l'action d'un excès d'hydrate de potasse, donne naissance, au bout de quelque temps, au sel de potasse de l'acide osmieux OsO_3 (qui devrait prendre le nom d'acide osmique), ainsi qu'avec l'acide hypermanganique, qui se transforme aussi, par l'action de l'hydrate de potasse, en un degré inférieur d'oxydation, l'acide manganique.

Lorsqu'on calcine très fortement au contact de l'air les combinaisons du ruthenium, et spécialement aussi les différentes espèces d'osmium d'iridium qui contiennent du ruthenium, le ruthenium peut, suivant *Deville*, produire de l'oxyde RuO_2 , qui se volatilise en répandant une odeur qui rappelle celle de l'acide osmique, et donne un enduit brun; mais il est évident que la combinaison oxygénée du ruthenium qui s'est volatilisée est de l'acide hyperruthénique.

SÉPARATION DU RUTHENIUM ET DES AUTRES MÉTAUX.

Le ruthenium n'a été trouvé jusqu'ici que dans quelques espèces d'osmium d'iridium et dans les résidus que laissent les minerais de platine de Sibérie et d'Amérique, après qu'on les a traités par l'eau régale. La dissolution dans l'eau régale ne paraît pas contenir de ruthenium; cependant on retrouve encore le ruthenium dans le précipité qui se produit par l'action du fer sur la dissolution du minerai de platine dans l'eau régale, après qu'on en a précipité le bichlorure de platine par le chlorure d'ammonium.

Pour déterminer dans l'osmium d'iridium ou dans les résidus des mines de platine la quantité de ruthenium qu'ils contiennent, on les traite comme il sera indiqué plus loin, lorsqu'il sera question de l'analyse de l'osmium d'iridium.

On ne peut pas être certain que le ruthenium obtenu en faisant l'analyse des substances que nous venons d'indiquer est pur, et notamment qu'il ne contient pas d'iridium. *Deville et Debray* conseillent, par suite, de s'assurer de la pureté du ruthenium provenant de ces analyses par la détermination de sa pesanteur spécifique. Après que ce métal a été traité par le gaz hydrogène à une température aussi élevée que possible, sa densité est seulement de 11,3, et même, à l'état fondu (le ruthenium est, après l'osmium, le moins fusible de tous les métaux de la mine de platine), tel qu'il a été obtenu par *Deville* au moyen de son chalumeau à gaz, sa densité est de 11,4 (*Claus* a trouvé seulement 8,6 pour le poids spécifique du ruthenium poreux, pulvérulent), tandis que l'iridium présente une densité de 21,15. Lorsque, par suite, dans des analyses, on obtient du ruthenium qui présente une densité de 14 à 17, cela indique qu'il n'est pas pur et qu'il contient indubitablement de l'iridium. On doit, dans ce cas, faire fondre le ruthenium dans un creuset d'argent avec une quantité d'hydrate de potasse égale à la sienne, et avec une quantité double de nitrate de potasse. Pendant que la masse fondue est encore liquide, on la verse dans une capsule métallique; on la met en poudre grossière, ainsi que le résidu qui est resté dans le creuset. On introduit cette poudre dans un flacon de verre muni d'un bouchon de verre rodé à l'émeri, et on verse dessus de l'eau distillée froide, dont on a soin de remplir entièrement le flacon. Après avoir fermé le flacon, on agite à plusieurs reprises, et on laisse reposer le tout dans un endroit obscur. Au bout de douze heures, la dissolution est opérée et la

liqueur s'est éclaircie. On décante, au moyen d'un siphon de verre, la dissolution claire, de couleur orangée, qui contient le ruthénate de potasse (s'il y avait de l'osmium, la liqueur contient aussi de l'osmiate de potasse). Il reste au fond du flacon un résidu insoluble dont on opère la lévigation, afin de séparer la portion du dépôt qui a été désagrégé de la portion qui n'a pas encore été attaquée, et que l'on fait fondre de nouveau avec de l'hydrate de potasse et du nitrate de potasse.

Dans la dissolution de couleur orangée, on précipite le ruthenium par l'acide nitrique ou par l'acide carbonique, jusqu'à ce qu'il se dégage quelques bulles de bioxyde de nitrogène ou d'acide carbonique. (Il ne doit se produire ici aucune odeur d'acide osmique.)

XXXIV. — OSMIUM.

DOSAGE DE L'OSMIUM.

La détermination quantitative de l'osmium présente de grandes difficultés, à cause de la grande volatilité de son degré supérieur d'oxydation.

Si, dans la combinaison à analyser, l'osmium se trouve à l'état d'osmium métallique, et s'il peut être complètement dissous par l'eau régale, on opère la dissolution dans une cornue de verre tubulée qui soit munie d'un récipient dont l'ouverture puisse être fermée avec un bouchon de verre, et non avec un bouchon de liège; si on distille ensuite avec précaution l'acide, en ayant soin de refroidir le récipient, l'osmium se trouve, après l'opération, à l'état d'acide osmique, dans la matière qui a été distillée et qui s'est condensée dans le récipient. Le récipient et la cornue doivent être lutés ensemble avec beaucoup de soin, afin qu'il ne se perde aucune vapeur d'acide osmique. Lorsque, en ôtant le bouchon de verre du récipient, on ne peut plus observer aucune odeur d'acide osmique, cela indique que la distillation est terminée. Souvent cependant la totalité de l'osmium ne se trouve pas dans le liquide qui a passé à la distillation. C'est ce qui arrive surtout lorsque, dans la dissolution qui contient l'osmium, il se trouve une très grande quantité d'acide chlorhydrique pour une très petite quantité d'acide nitrique. Dans tous les cas, il est bon de verser de nouveau de l'acide nitrique dans la cornue et de distiller de nouveau, en recommençant jusqu'à ce qu'on ne puisse plus obtenir d'acide osmique.

Dans l'acide osmique obtenu, on peut déterminer la quantité d'osmium de différentes manières. Si la quantité d'osmium contenue dans la liqueur est très faible, le mieux est, d'après *Berzelius*, d'étendre d'eau la matière qui a passé à la distillation et de saturer par l'ammoniaque ou par un autre oxyde alcalin, de manière que l'acide prédomine encore légèrement. On verse la liqueur dans un flacon qui puisse être bien bouché, et qui soit presque

rempli par la liqueur; on fait passer ensuite un courant de gaz hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'il y en ait un excès. On ferme le flacon, et on laisse le tout en contact jusqu'à ce que le sulfure d'osmium se soit déposé, ce qui exige souvent plusieurs jours. On décante la liqueur claire, ou on la sépare au moyen d'un siphon; on recueille le sulfure d'osmium sur un filtre pesé d'avance et on le lave. Après qu'il a été bien lavé, on le dessèche, en ayant soin de ne pas employer pour cela une température trop élevée, parce que, devenant alors pyrophorique, il pourrait prendre feu et disparaître entièrement en se transformant en acide osmique et en acide sulfureux (Deville). Lorsque le sulfure d'osmium a été convenablement desséché, on détermine son poids. Il contient une quantité d'osmium moins grande que celle qu'il devrait réellement contenir, parce qu'il retient de l'humidité et s'oxyde légèrement pendant la dessiccation. La quantité d'osmium doit s'élever de 50 à 52 pour 100.

Il est presque impossible de déduire avec une grande exactitude la quantité d'osmium du poids du sulfure d'osmium préalablement desséché, lorsque ce sulfure résulte de la précipitation de l'acide osmique par le gaz hydrogène sulfuré. D'après *Fritzsche* et *Struve*, on doit opérer alors de la manière suivante : Pour chasser du sulfure d'osmium desséché l'excès de soufre et l'acide sulfurique qui s'est produit pendant la dessiccation, on le chauffe dans un courant de gaz acide carbonique. On détermine son poids; on l'oxyde complètement au moyen de l'eau régale; on précipite dans la dissolution, au moyen de la dissolution d'un sel de baryte, l'acide sulfurique qui s'est produit, et on déduit de la quantité de sulfate de baryte obtenue la quantité de soufre contenue dans le sulfure d'osmium; on obtient alors la quantité d'osmium par la perte. — On peut aussi traiter par le gaz hydrogène le sulfure d'osmium préalablement desséché dans une atmosphère de gaz acide carbonique, et le transformer ainsi en osmium métallique. Mais cette opération présente de grandes difficultés : en effet, même lorsqu'on fait passer sans interruption pendant plus de douze heures du gaz hydrogène sur le sulfure d'osmium chauffé, on obtient encore des traces évidentes d'hydrogène sulfuré, et on n'a aucune certitude que les morceaux compactes que l'on obtient ne contiennent pas encore de sulfure.

Claus observe que, lorsque la dissolution d'acide osmique contient une grande quantité d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, on ne peut pas précipiter, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, la totalité de l'osmium à l'état de sulfure d'osmium, même lorsque les acides ont été saturés approximativement au moyen d'un oxyde alcalin. Il conseille, dans ce cas, de soumettre encore une fois la dissolution à la distillation. L'acide osmique se volatilise bien plutôt que les autres acides, et peut par conséquent très bien en être séparé de cette manière. Il est vrai qu'en distillant une seconde fois, on peut craindre qu'il ne se perde une petite quantité d'osmium; mais la quantité d'osmium qui se perd est, dans ce cas, bien moins considérable que celle qui se produit lorsqu'on précipite l'acide osmique par le

gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution qui contient une forte proportion d'acides ou de sels étrangers. Cette observation est complètement exacte, et on doit en tenir compte.

D'après *Deville et Debray*, on doit saturer par l'ammoniaque la liqueur distillée; on fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution ainsi obtenue; on fait botillir pendant quelque temps, et on recueille sur un filtre le sulfure d'osmium. Pour transformer le sulfure en osmium métallique, on l'introduit dans un creuset en charbon muni d'un couvercle et on enferme ce creuset dans un creuset de terre réfractaire que l'on ferme avec un bon couvercle, après avoir rempli de sable l'espace intermédiaire entre les deux creusets; on chauffe ensuite le tout pendant quatre à cinq heures à la température de fusion du nickel. Le sulfure d'osmium est réduit, et donne de l'osmium qui présente l'éclat métallique, et qui est d'une couleur bleue plus claire que la couleur du zinc; il est en petits fragments qui se divisent avec une grande facilité.

Si la quantité d'osmium contenue dans une liqueur est considérable, le mieux, suivant *Berzelius*, est d'employer le mercure pour le précipiter, après avoir ajouté à la dissolution une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour que le mercure puisse se combiner avec le chlore. Il se produit ainsi un précipité qui est formé de protochlorure de mercure et d'un amalgame pulvérulent d'osmium, auquel est mélangé du mercure contenant une très petite quantité d'osmium. On introduit ce mélange dans une boule de verre ou dans un creuset de porcelaine, comme dans l'appareil indiqué page 178, et on le fait chauffer dans un courant de gaz hydrogène. Les vapeurs de mercure métallique et de protochlorure de mercure sont entraînées par le gaz hydrogène, tandis que l'osmium reste comme résidu sous la forme d'une poudre noire, poreuse, qui ne paraît pas métallique, mais qui, lorsqu'on la comprime, produit un trait métallique. On en détermine le poids.

La liqueur, séparée du précipité, contient une petite quantité d'osmium. Par une digestion prolongée avec le mercure, l'osmium peut bien être précipité; mais la séparation ne s'opère que très lentement: Au lieu de cela, il vaut mieux saturer l'acide par l'ammoniaque, évaporer la liqueur à siccité et chauffer la masse dans une cornue. L'osmiat d'ammoniaque est décomposé, et le mercure qui peut y être contenu se volatilise avec le chlorure d'ammonium à l'état de sel double.

D'après *Dobereiner*, on peut séparer, au moyen de l'acide formique, l'osmium à l'état métallique, sous forme d'une poudre bleu foncé, des liqueurs qui en contiennent, et même de la dissolution d'acide osmique. — Ce mode de dosage ne donne cependant pas de bons résultats.

A l'état solide, l'acide osmique ne peut être réduit au moyen du gaz hydrogène qu'avec l'aide de la chaleur; mais, pour les degrés inférieurs d'oxydation de l'osmium, il n'est pas nécessaire de chauffer.

SÉPARATION DE L'OSMIUM, DES AUTRES MÉTAUX ET SURTOUT DE L'IRIDIUM, DU RHODIUM ET DU RUTHENIUM.

La facile volatilisation du degré d'oxydation le plus élevé de l'osmium permet de le séparer facilement par distillation de tous les métaux avec lesquels il peut être mélangé. Mais l'osmium présente la propriété remarquable de former une combinaison excessivement peu attaquable en s'alliant avec quelques métaux, et notamment avec l'iridium, ainsi qu'avec le rhodium et avec le ruthenium. Dans quelques espèces d'osmiure d'iridium, l'iridium et l'osmium sont combinés avec une force si grande, qu'on a lieu d'en être étonné, et ces combinaisons sont du nombre de celles qui sont le plus difficilement attaquées par les réactifs les plus énergiques. Il n'existe presque aucune combinaison qui leur soit supérieure sous ce rapport.

Les différentes espèces d'osmiure d'iridium qui se rencontrent dans la nature se comportent du reste différemment à l'égard des réactifs. Quelques-unes d'entre elles, surtout celles qui ont une couleur foncée, se décomposent bien plus facilement : lorsqu'on les chauffe au contact de l'air, elles perdent leur éclat métallique et peuvent être facilement décomposées par un grillage convenablement opéré, ainsi que cela sera expliqué plus loin avec détail, en produisant de l'acide osmique dont l'odeur pénétrante est si facile à reconnaître. Dans d'autres espèces d'osmiure d'iridium, l'osmium ne se transforme pas en acide osmique par la calcination au contact de l'air, et on ne peut pas, par suite, y reconnaître la présence de l'osmium à la production caractéristique d'acide osmique.

Ce sont surtout les modifications claires de l'osmiure d'iridium qui sont difficiles à décomposer ; elles se présentent sous la forme de grains plus ou moins gros qui sont très durs, et qui sont doués d'une grande stabilité. L'analyse de ces combinaisons, qui présente une grande difficulté, doit, suivant les expériences déjà anciennes de *Berzelius*, être opérée de la manière suivante : On doit d'abord commencer par les pulvériser. On ne peut pas les broyer dans un mortier de grès, parce qu'on ne pourrait pas frapper assez fort ; il faut employer de préférence un mortier d'acier ou une plaque d'acier. La dureté des grains est si grande, que lorsque les coups de marteau sont assez forts, les grains pénètrent dans l'acier et y restent fixés. On les broie d'abord autant que possible, et on les réduit ensuite en une poudre si fine, qu'elle peut s'étaler sur la main comme le graphite. Une fois qu'ils ont été broyés, les grains d'osmiure d'iridium peuvent assez facilement être réduits en une poudre plus fine, et on ne doit pas craindre de consacrer une peine inutile à leur pulvérisation. En effet, à l'état de poudre fine, ils se décomposent rapidement, tandis qu'à l'état de poudre grossière, ils ne sont que faiblement attaqués.

On fait bouillir la poudre ainsi obtenue avec de l'acide chlorhydrique, qui dissout avec effervescence le fer qui s'est détaché de la masse du mortier ; on sépare de la poudre la dissolution ferrique par décantation, et on

lave la poudre avec soin; on la mélange avec une quantité de nitrate de potasse qui soit à peu près, mais non tout à fait égale à la quantité de poudre employée, en ayant soin, avant d'employer le nitrate de potasse, de le faire fondre pendant quelques instants seulement. On introduit le mélange dans une petite cornue de porcelaine à laquelle on a adapté un récipient tubulé dont la tubulure est pourvue d'un tube à dégagement qui se rend dans un flacon contenant de l'ammoniaque étendue. On chauffe la cornue d'abord très légèrement, afin que le dégagement ne soit pas trop vif, parce que, sans cela, la masse contenue dans la cornue pourrait se boursoufler et sortir de la panse de la cornue. Vers la fin de l'opération, on élève la température de manière à atteindre le rouge blanc. Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz, on laisse refroidir la cornue.

On traite le contenu de la cornue par l'eau froide, en ayant soin d'opérer la dissolution dans un flacon bouché à l'émeri; on mélange cette dissolution dans le même flacon avec une grande quantité d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique, de manière qu'elle soit très acide. Elle sent alors très fortement l'odeur de l'acide osmique. On introduit la partie claire dans une cornue et on distille, en ayant soin de bien se préserver des fuites et de bien refroidir le récipient. La portion qui ne s'est pas dissoute, est aussi mélangée avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique, et distillée dans une autre cornue. La portion qui a passé à la distillation contient également de l'osmium, et le résidu qui est resté dans la cornue contient de l'iridium et en outre une certaine quantité d'osmium. Il est nécessaire de séparer la portion claire de la matière qui ne s'est pas dissoute, pour empêcher que, pendant l'ébullition, il ne se produise des soubresauts qui pourraient faire passer dans le récipient une partie de la dissolution d'iridium. On ne doit pas filtrer la dissolution alcaline sur un filtre de papier, parce que le papier peut la désoxyder facilement; le papier est alors coloré en vert par le protoxyde d'iridium, et la dissolution passe beaucoup plus difficilement au travers du filtre. On ajoute de l'acide nitrique en excès, qui décompose le chlorure double d'osmium et fait passer l'osmium à l'état d'acide osmique.

On recueille sur un filtre le résidu qui est resté dans les deux cornues après la distillation. On doit ensuite y ajouter du chlorure de potassium, et le dessécher pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique. On mélange intimement avec du carbonate de soude la masse desséchée; on la chauffe dans une cornue de la manière indiquée précédemment, et on recueille l'acide osmique qui peut se dégager. Si on dissout alors le sel dans l'eau, l'oxyde d'iridium reste comme résidu. Quelquefois il contient un peu de rhodium que l'on peut séparer, suivant *Berzelius*, par la fusion avec du bisulfate de potasse, en opérant comme il a été indiqué page 323.

Après toutes ces opérations, l'iridium est cependant encore mélangé avec une petite quantité d'osmium, qu'il retient avec beaucoup de force. Mais on peut séparer cette petite quantité d'osmium en réduisant

les deux oxydes par le gaz hydrogène à une température très peu élevée, et en les maintenant ensuite exposés à une température rouge sombre au contact de l'air dans un creuset de platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide osmique. On introduit alors dans le creuset une petite quantité d'essence de térébenthine, en passant sur les parois du creuset une baguette de verre qui a été plongée dans l'essence de térébenthine; on chauffe d'abord le tout dans le creuset couvert, puis on recommence le grillage. Il faut successivement réduire et oxyder plusieurs fois l'iridium pour en séparer entièrement l'osmium, et même ainsi la séparation est très difficile et très longue. Si l'on chauffe trop fortement et si l'on élève la température jusqu'au rouge blanc, les deux métaux se combinent intimement et s'agrègent; l'osmium ne peut plus alors être oxydé.

Après avoir réduit l'iridium par le gaz hydrogène, on en détermine le poids. On réunit toutes les dissolutions obtenues et on en sépare l'osmium, comme il a été indiqué précédemment. La petite quantité d'osmium qui s'est volatilisée à l'état d'acide osmique par la calcination de l'iridium, est donnée par la différence de poids que l'on trouve, lorsque, après la première réduction de l'iridium par le gaz hydrogène, on pèse l'oxyde d'iridium contenant une petite quantité d'osmium, et lorsqu'on détermine ensuite de nouveau son poids après la dernière calcination et la dernière réduction par le même gaz.

D'après *Berzelius*, c'est *Wöhler* qui, le premier, a proposé une méthode très convenable pour décomposer l'osmiure d'iridium. Sans le pulvériser préalablement, on le mélange avec un poids égal de chlorure de sodium, que l'on a auparavant fait fondre et réduit en poudre. On introduit ce mélange dans un tube de verre un peu large, et on chauffe le tube au moyen du gaz de l'éclairage, en se servant d'un appareil comme celui qui a été indiqué page 289, ou au moyen d'un feu de charbon, en se servant d'une grille comme celle que l'on emploie pour l'analyse des substances organiques. L'une des extrémités du tube de verre est mise en communication avec un appareil à chlore, au moyen duquel on fait passer dans le tube un courant de gaz chlore qui ne soit pas trop fort et qui ne doit pas être préalablement desséché; à l'autre extrémité du tube, on adapte un petit ballon tubulé. La tubulure de ce ballon est munie d'un tube à dégagement qui se rend dans un vase contenant de l'ammoniaque étendue qui dissout les portions d'acide osmique qui peuvent être entraînées; on doit seulement avoir soin qu'il ne se forme pas de chlorure de nitrogène: il vaut mieux, par suite, au lieu d'ammoniaque, employer une dissolution d'hydrate de potasse. On chauffe le tube dans toute sa longueur, mais seulement jusqu'au rouge faible. Le gaz chlore est absorbé, et son absorption se produit d'autant mieux que l'osmiure d'iridium employé est en poudre plus fine. Lorsque les bulles qui passent dans l'ammoniaque ou dans la dissolution de potasse deviennent d'un volume plus fort, cela indique que l'opération est terminée; on doit alors laisser refroidir l'appareil.

Dans la première phase de l'opération, l'iridium et l'osmium, en présence du chlorure de sodium, se combinent avec le chlore et forment ainsi des sels doubles solubles dans l'eau. Par suite de l'élévation de la température, il ne se forme ici surtout que du sesquichlorure d'iridium; mais, par le refroidissement dans une atmosphère de gaz chlore, le sesquichlorure d'iridium se transforme de nouveau en bichlorure. L'humidité du gaz chlore paraît décomposer de nouveau le chlorure d'osmium; il se produit de l'acide chlorhydrique et de l'acide osmique, et il se sépare de l'osmium métallique qui est exposé de nouveau à l'action du gaz chlore. On trouve aussi dans la partie antérieure du tube de verre une certaine quantité de chlorure d'osmium vert foncé ou rouge. Quoi qu'il en soit, on obtient ainsi la plus grande partie de l'osmium à l'état d'acide osmique.

On détermine ensuite, dans l'acide osmique obtenu, dans le chlorure d'osmium et dans la dissolution d'acide osmique dans l'ammoniaque ou dans l'hydrate de potasse, l'osmium de la manière indiquée page 329, et de préférence au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Le contenu du tube de verre est légèrement agrégé. Si on place tout le tube dans une longue éprouvette à pied avec de l'eau, la masse se sépare facilement, et tout ce qui est devenu soluble se dissout dans l'eau. On obtient ainsi une dissolution brun-rouge foncé qui contient l'iridium à l'état de sel double. Cette dissolution contient aussi de l'acide osmique qui provient de la décomposition du chlorure d'osmium; elle sent, par suite, fortement l'odeur de cet acide. On décante entièrement la liqueur et on la sépare ainsi du résidu qui n'a pas été attaqué, et qui est formé d'une certaine quantité d'osmiure d'iridium en paillettes qui n'a pas été entièrement décomposé, ainsi que des minéraux étrangers qui accompagnaient l'osmiure d'iridium. On soumet à la distillation la liqueur décantée, après y avoir ajouté de l'acide nitrique pour transformer le chlorure d'osmium en acide osmique. Cette précaution est nécessaire, bien qu'elle n'ait pas été indiquée par *Wehler*. Lorsque la moitié environ de la liqueur a passé à la distillation, on interrompt la distillation et on filtre. On sursature à chaud, par le carbonate de soude, la liqueur filtrée, ce qui détermine la production d'un précipité qui est d'abord brun, mais qui devient bleu-noir lorsqu'on fait bouillir le tout. La masse, évaporée à siccité, est calcinée légèrement; on la laisse refroidir, et on l'épouse par l'eau chaude. Il reste comme résidu une poudre d'un noir de charbon qui est essentiellement formée de sesquioxyde d'iridium. On lave cette poudre et on la dessèche. La dissolution saline que l'on en a séparée par filtration ne contient que du chlorure de sodium et du carbonate de soude; mais elle peut quelquefois être colorée en jaune par du chromate alcalin lorsque l'osmiure d'iridium contient un peu de fer chromé. Dans tous les cas, le sesquioxyde d'iridium contient du sesquioxyde de fer, et aussi de l'osmium, lorsque, avant la distillation, on n'a pas ajouté de l'acide nitrique, ou bien lorsqu'on en a ajouté une trop petite quantité. On introduit ce sesquioxyde d'iridium dans un tube de verre, et on le soumet à l'action

d'un courant de gaz hydrogène. Ordinairement il n'est pas nécessaire de chauffer; l'oxyde devient spontanément incandescent et se réduit. Mais il est plus sûr de chauffer le tube et de maintenir la substance exposée à l'action du courant de gaz hydrogène à une température rouge faible tant qu'il se produit encore de l'eau.

L'iridium métallique ainsi obtenu, qui se présente sous la forme d'une poudre noire, contient encore beaucoup de soude qui était combinée chimiquement au sesquioxyde, mais qui, après la réduction par le gaz hydrogène, peut être enlevée au moyen de l'eau. On fait digérer le sesquioxyde d'iridium avec de l'acide chlorhydrique qui ne soit pas trop étendu, et on en sépare ainsi le fer.

Si l'on veut déterminer par ce moyen la proportion des éléments d'un osmiure d'iridium, on doit traiter à plusieurs reprises par le chlorure de sodium, dans un courant de gaz chlore, la portion de l'osmiure d'iridium qui n'a pas été attaquée.

Telles sont les méthodes que l'on avait proposées et que l'on employait avant que l'on sût qu'un grand nombre d'espèces d'osmiure d'iridium, et notamment l'osmiure d'iridium de Sibérie et celui d'Australie, contiennent du ruthenium. Les méthodes proposées ultérieurement ont seules dirigé l'attention sur ce métal.

La méthode proposée par *Claus* pour décomposer l'osmiure d'iridium, est la suivante : On expose pendant une heure à la température rouge, dans un creuset d'argent, une partie d'osmiure d'iridium que l'on a préalablement mélangée avec deux parties de nitrate de potasse et une partie d'hydrate de potasse. Si l'on n'a pas de creuset d'argent, on se sert d'un creuset de fonte. Lorsqu'on a employé la quantité convenable d'hydrate de potasse, il ne se dégage presque pas d'acide osmique. On décante la masse fondue dans une capsule de tôle; après le refroidissement, on cherche à séparer le résidu qui se trouve dans le creuset, et on réduit le tout en une poudre grossière que l'on introduit dans un flacon de verre bouchant à l'émeri. On remplit le flacon d'eau distillée froide; on le ferme avec soin, et on laisse reposer le tout dans un endroit sombre. Au bout de douze heures, la dissolution est opérée et la liqueur s'est éclaircie. On décante, au moyen d'un siphon, la liqueur claire, de couleur orangée, qui contient de l'osmiate et du ruthénate de potasse, et on la sépare ainsi du dépôt qui s'est rassemblé au fond du vase. On effectue la lévigation, et on sépare ainsi la portion qui est désagrégée de l'osmiure d'iridium qui n'a pas été attaqué. On fait ensuite fondre de nouveau ce dernier avec du nitrate et de l'hydrate de potasse. En faisant fondre ainsi une seconde fois le résidu d'une première opération, tout est désagrégé, à l'exception d'un faible résidu formé de grains plus gros, tandis que, par les méthodes antérieures dans lesquelles on n'employait que le nitrate de potasse sans ajouter de l'hydrate de potasse, on arrivait à peine au but après dix traitements successifs.

On obtient ainsi, d'une part, une liqueur, et de l'autre une poudre noire,

insoluble; on analyse d'abord la liqueur, et ensuite la poudre noire insoluble.

Dans la liqueur qui contient de l'osmiate et du ruthénate de potasse, on précipite le ruthenium à l'état de sesquioxyde au moyen d'une petite quantité d'acide nitrique, et on sépare le précipité de l'osmium qui pourrait être mélangé en traitant par l'eau régale et en soumettant le tout à la distillation. Pour séparer de la liqueur tout l'acide osmique qu'elle contient, on la traite par l'acide nitrique et on la soumet à la distillation. La liqueur qui reste comme résidu dans la cornue contient encore du ruthenium, et en même temps une grande quantité de nitrate de potasse. On y ajoute de l'acide chlorhydrique et on la concentre par évaporation, afin que la plus grande partie du nitrate de potasse puisse s'en séparer à l'état de cristaux par le refroidissement. Par la cristallisation de l'eau mère de ces cristaux, on peut obtenir la combinaison double de bichlorure de ruthenium et de chlorure de potassium, qui est insoluble dans l'alcool; on peut ensuite extraire le ruthenium de cette combinaison.

La poudre noire qui est restée comme résidu insoluble après la dissolution de l'osmiate et du ruthénate de potasse, est un mélange de tous les métaux de la mine de platine à l'état d'oxydes. En la soumettant à la distillation dans une cornue, après y avoir ajouté de l'eau régale, on obtient dans le récipient de l'acide osmique; en même temps la presque totalité de la poudre se dissout dans l'eau régale, à l'exception cependant d'un faible résidu d'oxyde de rhodium impur. On peut alors traiter la dissolution par la méthode que l'on exposera avec détail plus loin, lorsqu'il sera question de l'analyse des minerais de platine.

Deville et Debray ont indiqué; pour opérer l'analyse des différentes espèces d'osmiure d'iridium, une méthode qui, sous beaucoup de rapports, est tout à fait particulière.

Ces chimistes commencent par séparer de l'osmiure d'iridium toutes les matières qui lui sont étrangères, et notamment certains minéraux qui accompagnent l'osmiure d'iridium sans en faire essentiellement partie, et qui n'ont pu être séparés par le lavage et la lévigation, quel que soit le soin avec lequel ils aient été opérés. Pour effectuer la séparation de ces minéraux et en déterminer en même temps la quantité, on fait fondre l'osmiure d'iridium avec du borax et avec deux ou trois fois son poids d'argent. La chaleur à laquelle il faut chauffer le tout pour opérer la fusion est un peu plus élevée que le point de fusion de l'argent. Les matières étrangères se dissolvent dans le borax; l'osmiure d'iridium tombe au fond du creuset et pénètre dans l'argent. Après le refroidissement, on n'a besoin que de nettoyer avec un peu d'acide fluorhydrique, si cela est nécessaire, le culot qui s'est solidifié et de le peser. En déduisant du poids de ce culot la somme des poids de l'osmiure d'iridium et de l'argent employés, on obtient la quantité de matières étrangères que contenait l'osmiure d'iridium.

Si l'on dissout ensuite l'argent dans l'acide nitrique, on enlève souvent une petite quantité de substance que l'on pourrait supposer être de l'os-

miure d'iridium, mais qui, suivant *Deville et Debray*, n'est pas de l'osmiure d'iridium, et est en réalité un alliage de platine et d'iridium qui se dissout dans l'argent en fusion, tandis que l'osmiure d'iridium y est insoluble, et qui reparaît, avec ses propriétés intactes, après le traitement par l'acide nitrique. — Pour réduire ensuite en poudre fine ce corps si rebelle, sous tant de rapports, à l'action des agents chimiques, afin qu'il puisse être mieux attaqué par les réactifs, *Deville et Debray* emploient une méthode toute particulière. Après avoir bien trié les gros grains et les lames épaisses d'osmiure d'iridium, ils les mélangent avec un poids environ sextuple de zinc et soumettent le tout à la fusion, soit dans un creuset de charbon bien entouré et protégé par un creuset de terre extérieur, soit dans un petit creuset de terre que l'on enfouit dans de la brasque après l'avoir bien scellé avec son couvercle. L'appareil est maintenu d'abord pendant une demi-heure ou une heure à une température rouge, puis porté pendant deux heures à la température du blanc soudant que l'on maintient jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer de vapeurs de zinc dans la flamme du fourneau. Comme le zinc n'a aucune affinité pour l'osmiure d'iridium, il est facile d'en opérer la volatilisation complète, et de le séparer ainsi de l'osmiure d'iridium; mais ce dernier a perdu alors sa structure, et reste sous la forme d'une masse spongieuse, brillante, très friable, sans perdre de poids : dans quelques cas seulement, il y a une perte de 2 à 3 millièmes. Le pilon peut ensuite réduire lentement, mais complètement, en une poudre excessivement fine, la masse spongieuse ainsi obtenue; on doit seulement séparer de la poudre, au moyen d'un tamis de soie, quelques lamelles d'osmiure d'iridium qui ont échappé à l'action dissolvante du zinc. — Dans cette opération, il est nécessaire d'employer du zinc distillé très pur.

La poudre fine d'osmiure d'iridium est mélangée intimement dans un mortier de porcelaine vernissé ou dans un mortier d'agate, avec cinq fois son poids de peroxyde de baryum, ou bien avec trois fois son poids de peroxyde de baryum et une fois son poids de nitrate de baryte pur et décrépit. Du reste, plus la quantité de mélange que l'on emploie est grande, plus on est sûr que la totalité de l'osmiure d'iridium a été attaquée; mais, dans tous les cas, on doit peser très exactement le peroxyde de baryum, ainsi que le nitrate de baryte. On introduit le tout dans un creuset d'argent que l'on chauffe à un feu doux pendant une ou deux heures au plus, après l'avoir introduit, pour plus de sûreté, dans un creuset de terre; on peut aussi le chauffer à la flamme d'une lampe à gaz ou à alcool. La calcination doit être continuée pendant une ou deux heures, et le creuset doit, pendant cette calcination, être bien fermé pour que l'acide carbonique de l'air ne puisse pas pénétrer en trop grande quantité dans l'intérieur et se combiner avec la baryte.

On peut aussi employer du peroxyde de baryum seul à l'état pur, sans y ajouter du nitrate de baryte; la décomposition est au moins aussi complète, mais elle exige un temps plus long. Pour 2 grammes d'osmiure d'iri-

dium, on doit employer 6 grammes de peroxyde de baryum et 2 grammes de nitrate de baryte, ou bien 10 grammes de peroxyde de baryum seul. Comme le mélange de peroxyde de baryum et de nitrate de baryte détermine la décomposition en un temps plus court et ne fond pas, on n'a pas à craindre qu'il se produise une perte; son emploi est donc préférable.

La masse calcinée est friable, et peut très bien être enlevée du creuset. La petite quantité de la masse noire qui reste adhérente au creuset peut être entièrement enlevée par des lavages avec de l'eau; on réunit le tout dans une capsule de porcelaine. Au contact de l'eau, la masse s'échauffe légèrement; on recouvre la capsule d'un grand entonnoir; on y fait couler 1 décilitre environ d'acide chlorhydrique et 2 centilitres d'acide nitrique, et on porte le tout jusqu'à l'ébullition, en l'y maintenant jusqu'à ce que toute odeur d'acide osmique ait disparu. L'entonnoir est destiné à prévenir les pertes par projection qui pourraient se produire pendant l'opération.

On détermine la quantité d'osmium contenue dans l'alliage par la perte. L'expulsion de l'acide osmique est une opération longue et difficile, mais qui peut être complète si on y met le temps nécessaire: c'est pour cela que la détermination de l'osmium par la perte présente des résultats plus exacts. Si cependant on veut effectuer directement la détermination de l'osmium, on peut très bien y arriver en introduisant la matière dans une cornue tubulée et bouchée à l'émeri, en y ajoutant de l'eau régale, en distillant, en sursaturant par l'ammoniaque la matière qui a passé à la distillation et en traitant ensuite par le gaz hydrogène sulfuré, conformément à ce qui a été expliqué précédemment page 329.

La liqueur dont on a séparé l'acide osmique par l'un de ces deux procédés, est évaporée lentement presque jusqu'à siccité à une basse température; on y ajoute de l'eau et un peu d'acide, ce qui ne doit développer aucune odeur d'acide osmique. On chauffe la liqueur, on décante, et, après que tout le chlorure de baryum s'est dissous dans l'eau, on trouve au fond de la capsule une petite quantité de silice incolore qui provient du peroxyde de baryum, et une poudre lourde qui n'est autre chose que des fragments grossiers d'osmiure d'iridium qui ont résisté à l'action de la baryte. Même lorsque la quantité de cette substance est faible, elle ne doit pas être négligée. On la transporte dans une capsule de platine; on en opère le lavage d'abord avec un peu d'acide fluorhydrique, puis avec de l'eau; on la dessèche et on en détermine le poids que l'on déduit du poids de l'osmiure d'iridium employé. Lorsqu'on a employé 2 grammes d'osmiure d'iridium, la quantité de résidu insoluble ne doit pas s'élever à plus de 2 à 3 centigrammes. La quantité plus ou moins grande de résidu insoluble dépend, du reste, du soin plus ou moins grand que l'on a mis à pulvériser la substance et à la mélanger avec la baryte. En outre, plus on a employé de baryte, plus la décomposition de l'osmiure d'iridium est complète.

Par suite du poids spécifique très considérable de l'osmiure d'iridium, la liqueur décantée ne contient jamais la plus petite trace de cet osmiure

qui soit inattaquée, quelle que soit la rapidité avec laquelle la décantation ait été faite ; mais elle contient souvent quelques flocons d'acide silicique, ce qui, du reste, ne présente aucun inconvénient. On y ajoute la quantité d'acide sulfurique exactement nécessaire pour saturer la baryte (un très petit excès d'acide sulfurique n'est pas nuisible, et, d'autre part, un très petit excès de chlorure de baryum ne peut pas nuire non plus : en effet, on le séparerait plus tard avec le rhodium). Le sulfate de baryte se dépose facilement lorsqu'on a soin de chauffer le tout au bain de sable.

La liqueur qui surnage le sulfate de baryte est d'une couleur rouge-jaunâtre excessivement foncée et paraît complètement opaque, même sous une très faible épaisseur. Quelque temps avant de la décanter, on la mélange avec une très petite quantité d'alcool pour accélérer encore la précipitation du sulfate de baryte ; on décante alors et on lave le sulfate de baryte par décantation ; puis on filtre et on termine sur le filtre le lavage du sulfate de baryte, en employant pour ce lavage de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'alcool. Lorsque l'eau de lavage passe complètement incolore, on peut être sûr que le lavage est terminé. On ajoute alors à la liqueur 7 à 8 grammes de chlorure d'ammonium pur, et on chauffe au bain de sable. La plus grande partie du chlorure double d'iridium et d'ammonium se dépose ; il n'est cependant pas nécessaire de le séparer : on évapore doucement presque jusqu'à siccité, et on ajoute une petite quantité d'une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium. On recueille sur un filtre ce qui ne s'est pas dissous, mais on n'en opère pas le lavage. Si la liqueur filtrée contient encore un peu d'iridium, cet iridium s'y trouve à l'état de sesquichlorure qui n'est pas précipité par le chlorure d'ammonium ; on doit alors y ajouter 1 ou 2 centimètres cubes d'acide nitrique, et chauffer pour voir s'il se produit un nouveau précipité. On évapore de nouveau jusqu'à siccité à une basse température ; on ajoute une petite quantité d'eau, et on recueille ce précipité sur le filtre même sur lequel on a déjà recueilli la plus grande partie du chlorure double d'iridium et d'ammonium ; on lave le tout avec une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium, puis avec de l'eau alcoolisée, et enfin avec de l'alcool pur. Le chlorure double d'iridium et d'ammonium est introduit avec le filtre dans un creuset de platine que l'on enferme dans un plus grand, en ayant soin de couvrir les deux creusets de leurs couvercles, et on chauffe doucement jusqu'à ce que tout le chlorure d'ammonium se soit dégagé. Cette opération doit être conduite avec une extrême lenteur, si l'on ne veut perdre aucune trace de sel iridique. On enlève ensuite les couvercles des creusets, et on incinère le filtre à la température la plus basse possible. Si l'on sent la moindre odeur d'osmium, il faut continuer le grillage, l'interrompre pour introduire dans le creuset une goutte d'essence de térébenthine, afin de réduire les oxydes intermédiaires de l'osmium, et recommencer le grillage jusqu'à ce que l'odeur d'osmium ait complètement disparu. On pèse alors la matière contenue dans le creuset, et on la traite par le gaz hydrogène, en se servant de l'appareil dont il a déjà été plu-

sieurs fois question et qui est représenté page 178, pour chasser tout le chlore et tout l'oxygène qui pourraient y être contenus.

On traite cet iridium par de l'eau régale faible pour en séparer le platine qu'il pourrait contenir. On rencontre quelquefois du platine dans l'osmiure d'iridium ; mais il n'y est qu'en petite quantité et manque souvent entièrement. Dans la dissolution, on précipite le platine comme cela sera indiqué plus loin.

C'est dans l'iridium que se trouve le ruthenium. On le retire par la méthode de *Claus*, qui a été indiquée page 325, en faisant fondre la matière avec un mélange de nitrate de potasse et d'hydrate de potasse, en traitant par l'eau la masse fondue et en saturant par l'acide nitrique la liqueur décantée : le ruthenium est ainsi précipité à l'état de sesquioxyde. (Lorsque l'analyse a été bien conduite, il ne doit se développer aucune odeur d'acide osmique.) On décante la liqueur, et on la sépare ainsi du sesquioxyde de ruthenium ; on recueille ce dernier sur un filtre, on le lave et on le calcine avec le filtre dont on opère ainsi la combustion. Après la calcination, on réduit le sesquioxyde de ruthenium au moyen du gaz hydrogène à l'état de ruthenium métallique, et on détermine le poids de ce dernier. Par l'action de l'eau régale, il ne doit exhiler aucune odeur d'acide osmique. Cette méthode donne toujours une quantité un peu trop forte de ruthenium, à cause de la solubilité de l'iridium dans le mélange de nitre et de potasse en fusion. La dissolution de ruthénate de potasse n'est pas, par suite, d'une couleur orangée puré, mais elle a une teinte légèrement verdâtre. Lorsque la dissolution est d'un bleu pur, cela indique qu'elle ne contient pas de ruthenium, mais qu'elle contient un peu d'iridium.

Le rhodium se trouve dans la liqueur que l'on a séparée du chlorure double d'iridium et d'ammonium ; on y ajoute un grand excès d'acide nitrique, et on la réduit à un petit volume en l'évaporant dans une capsule de porcelaine que l'on recouvre d'un grand entonnoir. La liqueur, réduite ainsi à un petit volume, est transvasée dans un creuset de porcelaine taré et évaporée jusqu'à siccité. On humecte avec du sulfure d'ammonium le résidu de la dessiccation ; on y ajoute du soufre en poudre, et on le calcine dans un creuset de charbon. Le rhodium métallique ainsi obtenu est traité successivement par l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et même l'acide sulfurique, qui enlèvent les métaux étrangers et l'alumine que le peroxyde de baryum a pu apporter. On doit ensuite, dans tous les cas, chauffer le rhodium dans une atmosphère de gaz hydrogène.

Lorsque l'osmiure d'iridium contenait du fer et du cuivre, on les trouve mélangés au rhodium à l'état de sulfures.

Dans quelques espèces d'osmiure d'iridium, et notamment dans les résidus qui sont restés insolubles après le traitement de la mine de platine par l'eau régale, on trouve, outre les écailles cristallines, brillantes, d'un blanc d'argent, que contiennent quelques minerais de platine, une certaine quantité de grains arrondis, d'une surface inégale, qui sont moins riches en osmium que l'osmiure d'iridium cristallin. En faisant l'analyse

de ces grains, on y trouve, outre l'osmium et l'iridium, plusieurs matières étrangères qui n'y sont que mélangées et qui ne font pas essentiellement partie de la substance, mais qui cependant ne peuvent pas en être séparées mécaniquement. Ces matières étrangères sont : l'acide titanique, l'acide silicique, l'acide chromique, l'oxyde de chrome, la zirconite et l'oxyde de fer. Leur présence provient évidemment d'une certaine quantité de fer chromé, de fer titané et d'hyacinthe que l'œil ne peut pas distinguer des grains d'osmiure d'iridium, et qui ne peut pas en être séparée par la lévigation.

Pour analyser ces grains d'osmiure d'iridium, *Berzelius* a proposé une autre méthode que celle décrite précédemment. La masse, fondue avec un mélange de nitrate et d'hydrate de potasse, est traitée par l'eau qui dissout tout ce qui est à l'état salin. On verse le tout dans une cornue tubulée, et, après avoir laissé la liqueur s'éclaircir, on la décante. On traite le résidu par une nouvelle quantité d'eau, et lorsque la liqueur est devenue claire, on décante également. Les liqueurs décantées contiennent des combinaisons salines de la potasse avec l'acide nitrique, l'acide chromique, l'acide silicique, avec l'oxyde d'iridium et avec une petite quantité d'acide osmique. En les soumettant à la distillation dans une cornue, après y avoir ajouté de l'acide chlorhydrique, on obtient de l'acide osmique. On expliquera plus loin comment on peut doser les autres substances, lorsqu'il sera question de ces substances en particulier.

Le résidu insoluble qui reste dans la cornue tubulée, est mélangé avec de l'acide chlorhydrique, de manière à enlever tout ce qui peut se dissoudre dans cet acide. Après avoir ajouté de l'acide nitrique, on distille au bain-marie, et on continue tant que, en prenant une petite quantité de matière prélevée par la tubulure sur le contenu de la cornue, on peut y reconnaître la moindre odeur d'acide osmique. La matière qui a passé à la distillation est une dissolution aqueuse d'acide osmique, et contient un peu de chlore. Si on traite par une petite quantité d'eau le résidu qui est resté dans la cornue, il donne une liqueur, d'une couleur verte plus ou moins foncée, dont la couleur verte vient de la présence du chlorure de chrome. En lavant ce résidu insoluble avec de l'alcool, on peut en séparer tout le chlorure de chrome; la combinaison double de chlorure de potassium et de chlorure d'iridium reste alors seule sur le filtre. La dissolution aqueuse de couleur verte, ainsi que la dissolution alcoolique, se troublent toutes les deux lorsqu'on les chauffe après les avoir étendues d'eau; il se précipite alors une poudre blanche qui possède l'aspect de l'acide titanique, mais qui contient en même temps de l'acide silicique et de la zirconite.

D'après *Dæbereiner*, on peut, ainsi que *Persoz* l'avait déjà indiqué antérieurement, par la calcination de l'osmiure d'iridium avec du sulfure de sodium au maximum de sulfuration, le désagréger complètement, de telle manière que l'osmiure d'iridium ainsi désagrégé s'oxyde ensuite presque entièrement par une seule calcination avec une partie de carbonate de

potasse et deux parties de nitrate de potasse. Si l'on traite la masse ainsi calcinée, d'abord par l'eau, puis par l'acide nitrique étendu et enfin par l'acide chlorhydrique, il reste seulement un résidu très peu considérable d'osmiure d'iridium non décomposé.

On peut aussi, conformément à la méthode proposée antérieurement par *Claus*, opérer de la manière suivante l'analyse de l'osmiure d'iridium : On le pulvérise d'abord aussi bien que possible dans un mortier de fer, et on le traite par l'acide chlorhydrique pour en séparer le fer qui s'est détaché du mortier; on introduit la poudre dans un tube de verre, et on y fait passer du gaz chlore pendant une heure. Il se volatilise ainsi une petite quantité de chlorure d'osmium que l'on recueille avec soin dans une dissolution d'hydrate de potasse. On divise ensuite l'osmiure d'iridium dans un mortier d'agate, ce que l'on peut effectuer sans qu'il se produise de perte; on l'introduit de nouveau dans le tube de verre, et on fait passer dans le tube, que l'on a soin de chauffer, un courant de gaz hydrogène pour réduire les chlorures; on traite de nouveau l'alliage par le gaz chlore, et on le divise de nouveau dans le mortier d'agate. En répétant cette opération environ quatre fois, on parvient à transformer l'osmiure d'iridium en une poudre si fine, qu'on ne peut plus y observer aucun grain présentant l'éclat métallique.

En faisant passer ainsi alternativement du gaz chlore et du gaz hydrogène, et en ayant toujours soin de réduire de nouveau chaque fois la masse en poudre dans le mortier d'agate, on pourrait décomposer complètement l'alliage; mais cela exigerait beaucoup de temps et beaucoup de soin : en effet, par chaque nouveau traitement au moyen du gaz chlore, il ne se volatilise qu'environ 1 pour 100 d'osmium. En outre, à mesure que l'opération avance, il se volatilise toujours chaque fois une quantité moindre d'osmium. Lorsque, par suite, l'osmiure d'iridium qui a été ainsi soumis à quatre traitements successifs par le gaz chlore et par le gaz hydrogène a été réduit en poudre très fine, *Claus* conseille de le mélanger avec un poids égal de chlorure de sodium, conformément à la méthode de *Wöhler*, et de traiter le mélange par le gaz chlore. Les diverses quantités de chlorure d'osmium et d'acide osmique qui se volatilisent sont recueillies dans une dissolution d'hydrate de potasse. La masse, traitée par le gaz chlore, est épuisée par l'eau, et le résidu métallique insoluble est mélangé de nouveau plusieurs fois successivement avec du chlorure de sodium et traité par le gaz chlore. Si on ajoute ensuite de l'eau, ce qui reste comme résidu insoluble est peu considérable, et peut être retranché de la quantité d'osmiure d'iridium employée.

Une autre méthode par laquelle on peut encore décomposer l'osmiure d'iridium, est celle qui a été indiquée par *Fritzsche* et *Struve*. On fait fondre ensemble au-dessus d'une lampe, dans un creuset de platine assez spacieux, des quantités égales d'hydrate de potasse et de chlorate de potasse, et on projette dans la masse en fusion un poids triple d'osmiure d'iridium non pulvérisé, tel qu'on le trouve dans la nature. En continuant à chauffer,

on atteint bientôt le point auquel l'oxygène du chlorate de potasse commence à se dégager; en même temps que le dégagement commence à se produire, la masse en fusion commence immédiatement à réagir sur l'osmiure d'iridium, ce que l'on peut reconnaître à la coloration brun-jaunâtre qui se produit. A une température qui n'est relativement que peu élevée, la masse commence à se boursouffler si fortement, que l'on doit modérer le feu, et tandis qu'elle était d'abord si fluide, que tout l'osmiure d'iridium tombait au fond, elle devient ensuite toujours de plus en plus épaisse, en sorte que bientôt tout est maintenu en suspension dans la masse mise en mouvement par les grosses bulles d'oxygène qui se dégagent, et en sorte que la réaction s'opère beaucoup mieux. Lorsqu'on est arrivé à ce point, on ne doit presque plus chauffer, du moins si l'on opère sur des quantités considérables de matière. La réaction continue avec force; la masse prend une couleur presque noire, et l'opération est près d'être terminée lorsque le boursoufflement cesse et lorsque la masse devient solide. Jusqu'à cet instant, il ne s'est dégagé pendant toute l'opération aucune trace de vapeur d'osmium : c'est seulement lorsque la masse devient solide qu'il commence à s'en dégager une petite quantité, qui augmente lorsqu'on continue à chauffer la masse. En continuant ainsi à chauffer, on pourrait faire passer la masse à un état sous lequel elle se dissoudrait plus facilement dans l'eau; mais cela n'est pas nécessaire. Dans ce mode d'attaque de l'osmiure d'iridium, il ne se produit pas de vapeurs d'acide osmique si désagréables et si nuisibles à la santé.

En traitant par l'eau la masse obtenue par cette méthode, on obtient une dissolution jaune-orangé qui contient de l'osmium et du ruthenium, et un précipité bleu-noir que l'on peut très facilement séparer par lévigation de l'osmiure d'iridium non attaqué.

Quelle que soit cette méthode pour opérer la décomposition de l'osmiure d'iridium, on est embarrassé pour l'employer en analyse quantitative, à cause de la difficulté qu'on éprouve à trouver un creuset convenable. En effet, par l'action de la potasse sur les creusets de porcelaine, il se dissout une grande quantité d'acide silicique et d'alumine; les creusets de platine sont aussi fortement attaqués par l'hydrate de potasse, et dans les creusets d'argent, il se produit du chlorure d'argent dont on doit ultérieurement tenir compte. A cause du grand prix des creusets d'or, un petit nombre seulement de personnes peuvent en avoir à leur disposition. *Fritzsche* et *Struve* ont employé des creusets de fer; mais il faut alors observer que les produits obtenus contiennent une grande quantité de sesquioxyde de fer.

Il est facile d'opérer la décomposition des modifications de l'osmiure d'iridium qui se distinguent, par leur couleur foncée, des variétés claires de l'osmiure d'iridium qui sont si difficilement décomposables, et avec lesquelles elles se rencontrent généralement. Les variétés foncées de l'osmiure d'iridium se distinguent des variétés claires non-seulement en ce que leur couleur est plus foncée, mais aussi en ce qu'elles perdent leur éclat

métallique par l'action de la chaleur, en développant une odeur pénétrante d'acide osmique.

Comme l'analyse de cet osmiure d'iridium est facile, on ne doit pas négliger d'en analyser de très petites parties, s'élevant à quelques centigrammes seulement : en effet, la composition légèrement différente de chacune des lames isolées de l'osmiure rend cette analyse nécessaire.

On doit, d'après *Berzelius*, opérer cette analyse de la manière suivante : On grille l'osmiure en le soumettant à une température rouge blanc faible dans un petit creuset de platine taré. Au bout d'un quart d'heure, il a changé d'aspect et se recouvre d'oxyde d'iridium. La perte qui se produit, par une calcination ultérieure, est très peu considérable, sans cependant être tout à fait nulle. Pour accélérer le grillage, on humecte, avec un tube de verre que l'on a plongé dans l'essence de térébenthine rectifiée, la paroi intérieure du creuset maintenu au rouge. Non-seulement l'iridium est ainsi réduit par les vapeurs d'essence de térébenthine, mais en même temps il devient incandescent et s'unit avec le charbon pour former une combinaison qui, lorsque l'huile s'est épaissie, brûle de nouveau en développant une odeur d'osmium. On répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne se produise plus ainsi aucune perte de poids; on réduit le résidu par le gaz hydrogène et on le transforme ainsi en iridium métallique, qui cependant peut encore contenir du ruthenium, du rhodium et d'autres métaux.

Fremy opère de la manière suivante le grillage de ces variétés d'osmiure d'iridium : Il place l'osmiure d'iridium dans une nacelle de porcelaine ou de platine; il introduit cette nacelle dans un tube de porcelaine ou de platine qu'il chauffe au rouge intense, et il fait passer dans le tube un courant d'air atmosphérique bien sec. Le tube de porcelaine ou de platine est mis en communication avec plusieurs ballons de verre qui doivent être maintenus froids pendant l'opération; ces ballons communiquent avec un flacon contenant une dissolution concentrée d'hydrate de potasse, et avec un aspirateur destiné à régulariser l'introduction de l'air. Dans la portion du tube par laquelle l'air s'échappe, on introduit des lames de porcelaine. Si on maintient pendant quelque temps à une température rouge vif le tube de porcelaine ou de platine, en employant pour cela soit un fourneau long, soit un appareil à gaz, il se sublime une quantité considérable d'acide osmique qui, sous forme de cristaux, se dépose dans les ballons condensateurs. Les vapeurs d'acide osmique entraînées se dissolvent dans la dissolution d'hydrate de potasse et forment de l'osmiate de potasse. Sur les lames de porcelaine placées dans l'intérieur du tube à l'extrémité par laquelle l'air s'échappe, il se dépose de l'oxyde de ruthenium cristallin, sublimé, qui, ainsi que cela a déjà été indiqué page 327, provient évidemment de la décomposition d'une certaine quantité d'acide hyperruthénique qui s'est volatilisé.

D'après *Deville et Debray*, le grillage de ces variétés d'osmiure d'iridium, tel qu'il a été indiqué par *Berzelius*, ne donne que des résultats incomplets. Pour opérer ce grillage, *Deville et Debray* transforment d'abord

l'osmium d'iridium en éponge, au moyen du zinc, par le procédé décrit page 337, et, sans préalablement le pulvériser, ils le chauffent au moyen de leur chalumeau, en ayant soin que la température ne soit pas assez forte pour que l'osmium d'iridium puisse fondre; la température ne doit, du reste, pas dépasser le point de fusion du platine. Lorsque la substance a été maintenue pendant quelque temps dans une atmosphère oxydante, on ouvre largement le robinet de gaz combustible de manière à rendre la flamme réductrice pendant quelques instants, et on la rend ensuite de nouveau oxydante. En ayant soin de rendre alternativement la flamme réductrice et oxydante, on continue le grillage jusqu'à ce que le gaz qui se dégage ne sente plus l'odeur d'acide osmique, et jusqu'à ce que l'iridium qui reste comme résidu, soumis à l'épreuve caractéristique indiquée par *Berzelius* (ANALYSE QUALITATIVE, page 215), ne présente plus aucune trace d'osmium. *Deville et Debray* ont trouvé qu'ils obtenaient ainsi un minimum d'osmium, en sorte que, conformément à ce qui a déjà été observé, la manière la plus exacte de déterminer, dans les analyses, la proportion d'osmium, est toujours de le doser par différence.

XXXV. — PLATINE.

DOSAGE DU PLATINE.

Le platine peut être précipité de ses dissolutions à l'état métallique par un très grand nombre de substances réductrices. Cette réduction peut, par exemple, être opérée au moyen du mercure, ou au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure. Le platine précipité contient alors du mercure; on le lave, on le dessèche, on le calcine fortement et on le pèse. Le platine peut aussi, comme le palladium (page 318), être précipité de ses dissolutions à l'état métallique par l'action d'un formiate alcalin. Dans un grand nombre de dissolutions, notamment dans la dissolution du platine dans l'eau régale, on peut obtenir le platine à l'état métallique, en évaporant la dissolution jusqu'à siccité et en calcinant la masse desséchée. Le platine métallique ainsi obtenu est complètement pur lorsque, après avoir concentré la liqueur jusqu'à un petit volume, on termine son évaporation dans un petit creuset de porcelaine, et lorsqu'on calcine ensuite le résidu de la dessiccation dans un courant d'hydrogène, en se servant pour cela de l'appareil qui a été représenté page 178. — Cependant la méthode la plus ordinaire pour déterminer la quantité de platine contenue dans une dissolution, est la suivante: On concentre la dissolution acide du platine; on y ajoute une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium, et on y verse une quantité d'alcool concentré suffisante pour que la combinaison double de bichlorure de platine et de chlorure d'ammonium qui se produit

soit complètement précipité. On lave le précipité avec de l'alcool auquel on a ajouté une petite quantité d'une dissolution de chlorure d'ammonium. En additionnant l'alcool d'à peu près $\frac{1}{6}$ de son volume ou d'une quantité un peu plus grande d'éther, on obtient un mélange dans lequel le sel double de platine est complètement insoluble, et avec lequel on peut opérer le lavage du précipité. Du poids du précipité, on ne peut cependant pas déduire positivement la quantité du platine, parce que le précipité peut être mélangé avec l'excès de chlorure d'ammonium. On doit, par conséquent, calciner le précipité; on obtient comme résidu de la calcination du platine poreux dont on détermine le poids.

Dans la calcination du sel double, on doit cependant, lorsqu'il s'agit d'une analyse quantitative, opérer avec beaucoup de précaution, parce que les vapeurs qui se dégagent pourraient entraîner mécaniquement une petite quantité du sel double non décomposé, et même une petite quantité de platine très divisé. Pour éviter la perte qui peut se produire ainsi, on ne doit pas, avant de calciner, séparer le précipité du filtre pour opérer à part la calcination du filtre et celle du précipité, comme on le fait pour effectuer la calcination des autres précipités; mais on doit, après avoir enveloppé le précipité dans le filtre, introduire le tout dans un creuset que l'on a soin de fermer avec son couvercle, et chauffer très modérément pendant quelque temps, afin d'opérer d'abord la carbonisation du filtre. Si l'on chauffe alors un peu plus fortement, le chlore et le chlorure d'ammonium se dégagent, sans entraîner mécaniquement la plus petite quantité de sel double non décomposé ou de platine réduit. On ouvre ensuite à moitié le couvercle du creuset, et on opère, au moyen d'une chaleur intense, la combustion du filtre à la manière ordinaire. Cela présente un peu plus de difficulté que dans la calcination des précipités ordinaires; mais on évite ainsi toute perte de platine.

La calcination du chlorure double de platine et d'ammonium doit être effectuée de préférence dans un petit creuset de porcelaine. Si on opère cette calcination dans un creuset de platine, ce creuset augmente légèrement de poids, ce qui vient de ce que le platine réduit se réunit à la masse du creuset, ce qui n'affecte cependant pas l'exactitude du résultat.

Si la quantité de sel de platine est considérable, il est souvent difficile de le transformer entièrement en platine métallique par une simple calcination. Fréquemment, l'eau par laquelle on traite le résidu de la dessiccation est colorée en jaune. On arrive à une décomposition complète en projetant sur le sel, avant ou pendant la calcination, quelques cristaux d'acide oxalique. La réduction s'effectue très complètement lorsqu'on opère la calcination du sel dans une atmosphère de gaz hydrogène. On se sert pour cela de l'appareil qui a été représenté page 178. On doit cependant observer que le sel doit être d'abord calciné avec soin dans le creuset seul, ainsi que cela a déjà été expliqué, et que c'est seulement lorsqu'il a déjà été transformé presque entièrement en platine métallique que l'on doit employer le gaz hydrogène. Lorsqu'on fait passer ce gaz sur le sel non

décomposé, il est difficile d'éviter qu'une grande quantité de ce sel soit entraînée.

Le platine est précipité par le chlorure de potassium encore plus complètement que par le chlorure d'ammonium. On additionne la dissolution concentrée du platine dans l'eau régale d'une quantité d'alcool concentré assez considérable pour que la quantité d'alcool anhydre contenue dans la liqueur s'élève à 60 ou 70 pour 100 du volume total de cette liqueur. On ajoute ensuite une dissolution aqueuse concentrée de chlorure de potassium: Lorsque le précipité est peu considérable, on le calcine de la même manière que le précipité produit par le chlorure d'ammonium; par la calcination, il est transformé en un mélange de platine métallique et de chlorure de potassium. On traite ce mélange par l'eau, qui dissout le chlorure de potassium et laisse le platine comme résidu; on calcine ce dernier et on le pèse.

Si l'on effectue la calcination du chlorure double de platine et de potassium dans un creuset de platine, le poids de ce creuset augmente beaucoup plus que par la calcination du chlorure double de platine et d'ammonium. La calcination du chlorure double de platine et de potassium ne s'opère en outre complètement qu'avec une difficulté plus grande, et même lorsqu'on a ajouté de l'acide oxalique au sel platinique avant d'en opérer la calcination, la dissolution de chlorure de potassium qui se produit par l'action de l'eau sur le résidu de la calcination, est fréquemment colorée en jaune, surtout lorsqu'on a opéré sur une grande quantité de sel platinique. Lorsque, par conséquent, la quantité de sel platinique à décomposer dépasse quelques décigrammes, il est nécessaire d'opérer la calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène, en ayant soin cependant, pour éviter toute perte par projection, de ne pas faire passer de gaz dans le creuset avant que la plus grande partie du sel ait été décomposée par une simple calcination opérée avec soin.

Au lieu d'employer l'alcool ou l'alcool contenant de l'éther pour opérer la précipitation et ensuite le lavage du sel platinique double, on peut encore en opérer la précipitation en se servant d'une dissolution aqueuse très concentrée de chlorure d'ammonium, et en ajoutant encore du chlorure d'ammonium pulvérisé. On chauffe le tout jusqu'à l'ébullition, et on laisse complètement refroidir; le sel double se précipite ainsi avec l'excès de chlorure d'ammonium. On lave le précipité avec une dissolution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium; on le dessèche et on le calcine avec précaution d'abord dans un creuset seul, et ensuite dans une atmosphère de gaz hydrogène. Cette méthode de dosage du platine est employée maintenant presque généralement pour l'analyse des minerais de platine, ainsi que cela sera expliqué plus loin.

On peut, d'une manière tout à fait analogue, précipiter le platine au moyen d'une dissolution aqueuse concentrée de chlorure de potassium que l'on a préalablement additionnée de chlorure de potassium en poudre; on chauffe également le tout, on laisse refroidir et on lave avec une dissolu-

tion concentrée de chlorure de potassium. Le précipité contient naturellement l'excès de chlorure de potassium.

SÉPARATION DU PLATINE.

✓ Séparation du platine et de l'argent.

Lorsque le platine et l'argent sont à l'état d'alliage, ils ne peuvent pas être séparés au moyen de l'acide nitrique pur, même lorsque la quantité d'argent est très considérable, tandis que la quantité de platine est peu considérable. Lorsque, dans ce cas, on fait bouillir l'alliage avec l'acide nitrique, le platine reste en suspension dans l'acide sous la forme d'une poudre fine, insoluble, qui ne se dépose que lorsqu'on ajoute de l'eau. En outre, il se dissout dans l'acide nitrique, en même temps que l'argent, une certaine quantité de platine, s'élevant à environ 10 pour 100 de la quantité contenue dans l'alliage. La liqueur, filtrée et séparée ainsi du platine qui ne s'est pas dissous, n'est que très faiblement colorée en jaune, ou du moins ne possède pas la couleur particulière des dissolutions de platine; on peut, dans cette dissolution, précipiter l'argent au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent; mais si on filtre pour séparer le chlorure d'argent, on ne peut pas, même après avoir réduit la liqueur filtrée à un petit volume par évaporation, y précipiter le platine par le chlorure d'ammonium ou par le chlorure de potassium, ou bien on ne peut en précipiter qu'une très petite quantité.

Il n'est par conséquent pas possible de séparer, au moyen de l'acide nitrique, les deux métaux de l'alliage et d'en déterminer la quantité; mais on peut opérer exactement la séparation des deux métaux au moyen de l'acide sulfurique. On place l'alliage de préférence dans une capsule de platine spacieuse, on le traite par de l'acide sulfurique concentré pur, qui peut être étendu d'une quantité d'eau égale à environ la moitié de son poids, et on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement de gaz et jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser en fumées épaisses. Ordinairement, le platine qui reste comme résidu présente la forme de l'alliage employé qui, pour cette expérience, doit être en lames minces; mais, par le contact avec une petite baguette ou une pointe de platine, il se réduit en une poudre lamellaire. Si l'on étend d'eau la dissolution acide de sulfate d'argent, une grande partie du sel se sépare ordinairement. On dissout ce sel dans une grande quantité d'eau chaude; on fait bouillir avec de l'eau le platine qui reste comme résidu, et on le traite encore une fois par l'acide sulfurique concentré, en opérant de la manière indiquée, pour en séparer un reste d'argent. On lave ensuite le platine avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus troublée par l'acide chlorhydrique.

On traite alors la dissolution de sulfate d'argent par l'acide chlorhydrique et on détermine l'argent à l'état de chlorure d'argent.

Le platine, après avoir été bien lavé, est calciné, puis pesé. Si on le dissout dans l'eau régale et si on étend la dissolution d'une certaine quantité d'eau, il s'en sépare encore quelquefois une très petite quantité de chlorure d'argent, dont on doit déterminer le poids.

Cette méthode de séparation de l'argent et du platine est la plus exacte et la plus facile. Si on voulait opérer la séparation des deux métaux en traitant l'alliage par l'eau régale pour séparer le platine qui se dissoudrait, de l'argent qui se séparerait à l'état de chlorure d'argent, on éprouverait les mêmes difficultés que pour la séparation de l'or et de l'argent au moyen de l'eau régale, dont il sera question plus loin. Si l'alliage contient beaucoup d'argent, l'eau régale ne l'attaque que très peu.

Séparation du platine et de la plupart des autres métaux.

On peut, au moyen d'un traitement convenable par le chlorure d'ammonium ou par le chlorure de potassium, séparer dans une dissolution le bioxyde de platine, ou plutôt le bichlorure de platine, d'un très grand nombre de métaux, notamment de tous ceux dont les chlorures sont solubles dans l'alcool, comme le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le zinc, le cuivre, le mercure, etc. Mais il est nécessaire que le lavage du sel platinique double insoluble, au moyen de l'alcool ou plutôt de l'alcool étheré, ait été continué assez longtemps pour qu'il soit complètement séparé de ces chlorures. Si, en effet, on a négligé cette précaution, le chlorure double platinico-potassique ou platinico-ammonique peut contenir des quantités assez considérables de ces chlorures et surtout de chlorure de fer. Si, pour opérer la réduction de ce sel double impur, on le calcine d'abord simplement dans un creuset de porcelaine et ensuite dans une atmosphère de gaz hydrogène, le platine réduit que l'on obtient ainsi contient du fer réduit, et les deux métaux sont si intimement combinés, qu'on ne peut séparer le fer ni par une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique, ni au moyen de l'acide nitrique. Par l'action de l'acide sulfurique, non-seulement étendu, mais même concentré, une petite quantité seulement de ce fer peut être séparée du platine. Le meilleur moyen d'opérer la séparation des deux métaux est de les faire fondre avec du bisulfate de potasse; mais, même après la fusion avec le bisulfate de potasse, le platine contient encore une petite trace de fer.

Lorsque, pour séparer le platine de ces métaux, on l'a précipité au moyen du chlorure de potassium, on opère le lavage par les méthodes indiquées précédemment, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus dans la liqueur aucun précipité par l'action du sulfure d'ammonium.

Dans la plupart des cas, on peut, pour opérer la séparation du platine et des autres métaux, se servir d'une dissolution aqueuse concentrée de chlorure d'ammonium ou de chlorure de potassium additionnée de chlorure d'ammonium ou de chlorure de potassium, dans laquelle les chlorures de la plupart des autres métaux sont solubles.

Le gaz hydrogène sulfuré précipite, dans une dissolution acide, le platine à l'état de sulfure de platine, et la précipitation est complète lorsqu'on a employé un excès de gaz hydrogène sulfuré. Bien que la précipitation s'effectue surtout facilement par l'action de la chaleur, elle s'opère aussi complètement par un contact prolongé. On doit toutefois observer que, lorsque le sulfure de platine est humide, ainsi que cela a lieu après son lavage, le soufre qu'il contient s'oxyde et se transforme en acide sulfurique qui, par un contact prolongé, attaque le filtre et le détruit. Lorsqu'on calcine le sulfure de platine au contact de l'air, il se transforme en platine métallique, en sorte que l'on peut facilement doser ainsi le platine. On peut donc, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, séparer le platine des oxydes métalliques qui ne peuvent pas être précipités par le gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution acide. — On ne peut cependant pas opérer la précipitation du platine, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, dans une dissolution qui contient de l'alcool.

Si, après avoir rendu une dissolution de platine neutre ou alcaline au moyen de la soude, on y ajoute un excès de sulfure d'ammonium, le sulfure de platine qui se produit se dissout dans l'excès du précipitant; on pourrait ainsi séparer le platine des métaux dont les sulfures sont insolubles dans un excès de sulfure d'ammonium. Cependant, dans tous les cas, il vaut mieux précipiter le platine à l'état de combinaison double du chlorure de platine avec le chlorure de potassium ou avec le chlorure d'ammonium, et le séparer ainsi des autres métaux qui peuvent être contenus dans la même dissolution.

Comme le platine, lorsqu'il se trouve à l'état métallique en présence d'autres métaux qui sont solubles, soit dans l'acide chlorhydrique, soit dans l'acide nitrique, ne peut pas être séparé de ces métaux au moyen de ces acides, on doit dissoudre ces alliages dans l'eau régale, et, après avoir légèrement évaporé la dissolution pour la réduire à un très petit volume, on doit précipiter le platine de la manière qui vient d'être indiquée.

Il est quelquefois convenable, pour séparer, dans un alliage, le platine des autres métaux, de traiter cet alliage par l'acide sulfurique concentré, en opérant comme il a été indiqué page 348 pour la séparation du platine et de l'argent; mais il vaut mieux alors faire fondre l'alliage avec du bisulfate de potasse, parce que les métaux étrangers peuvent ainsi être séparés plus sûrement du platine.

Séparation du platine, de l'osmium, de l'iridium, du palladium, du rhodium, du ruthénium, du cuivre et du fer. — Analyse des minerais de platine que l'on trouve dans la nature.

La séparation du platine et des métaux qui l'accompagnent dans le minerai de platine présente de grandes difficultés. Ces difficultés proviennent de ce qu'il s'agit de séparer des substances de propriétés tout à fait analogues, dont l'une se trouve en grande quantité, tandis que les autres ne sont qu'en très petite quantité. Notre connaissance des propriétés des

métaux de la mine de platine est même encore actuellement si incomplète, qu'il ne nous est pas possible d'indiquer une méthode qui permette d'opérer leur séparation avec la même exactitude qu'on peut le faire pour une combinaison d'autres corps dont nous connaissons mieux les propriétés. Ce sont surtout *Berzelius*, *Claus*, et *Deville*, dans le mémoire qu'il a publié avec *Debray*, à qui nous sommes redevables de méthodes d'analyse des minerais de platine.

La méthode la plus ancienne est celle de *Berzelius*, dont nous exposerons ici les points les plus essentiels.

Berzelius recommande d'abord de séparer mécaniquement les grains qui se distinguent les uns des autres par leur apparence, et d'essayer ensuite si le barreau aimanté en attire quelques-uns. Le sable platinifère contient souvent, outre les petites écailles de fer métallique découvertes par *Osann*, des alliages de fer et de platine qui non-seulement sont attirés par l'aimant, mais qui possèdent même la polarité. Ces grains ont une autre composition que les grains non magnétiques; on les sépare au moyen de l'aimant, et on détermine leur proportion.

On traite alors le minerai par l'acide chlorhydrique étendu, dans le but de débarrasser les grains de l'enduit d'oxyde de fer qui les recouvre souvent et de dissoudre le fer métallique. On détermine la quantité de fer trouvée par ce moyen.

On ne doit pas calciner l'échantillon sans l'avoir pesé d'avance; car, pendant cette opération, il se couvre ordinairement d'une pellicule d'oxyde de fer et augmente de poids. Il suffit de le sécher sur un bain de sable chaud.

La marche que l'on doit suivre pour l'analyse proprement dite doit être basée sur la quantité et la nature des parties constituantes du minerai de platine; mais elle reste la même pour tous les minerais de platine connus jusqu'à présent, tant pour ceux de l'Asie que pour ceux de l'Amérique, parce qu'ils contiennent tous les mêmes principes, bien que dans des proportions un peu variables. Ces principes, rangés d'après leur quantité relative, sont le platine, le fer, l'iridium, le cuivre, le rhodium, le palladium et l'osmium. L'iridium et l'osmium se trouvent dans les minerais de platine à deux états différents, ou bien positivement alliés avec les autres métaux, ou seulement mélangés dans la masse en petites particules d'osmiure d'iridium. Dans le premier cas, ils se dissolvent en même temps que le platine; dans le dernier, ils restent indissous sous forme de petites écailles blanches, brillantes, qui sont si fines et si légères, qu'on peut les étendre sur la peau. S'il reste des grains plus gros d'osmiure d'iridium, cela prouve que le triage n'a pas été effectué avec assez de soin. Il peut quelquefois être important d'en déterminer la quantité relative, et la meilleure manière est d'enlever les parties étrangères par la dissolution. — Le ruthenium ne paraît pas exister dans la dissolution du minerai de platine; mais il paraît être seulement une partie constituante de l'osmiure d'iridium, qui cependant contient très souvent aussi du platine.

Il ne faut pas prendre des échantillons trop gros : suivant *Berzelius*, un poids de 5 grammes est déjà trop fort ; un poids de 2 grammes paraît être le poids le plus convenable à employer. Cependant, lorsqu'il s'agit de déterminer avec une exactitude complète la proportion d'un principe qui ne se trouve qu'en très petite quantité, il faut dissoudre une plus grande quantité de minerai et négliger tous les autres corps, à l'exception de celui que l'on cherche.

Berzelius opère ensuite la dissolution du minéral, au moyen de l'eau régale, dans une cornue de verre à laquelle est adapté un récipient que l'on a soin de maintenir froid. L'acide qui distille pendant que la dissolution s'opère est jaune : cela ne dépend pas seulement du chlore, mais cela dépend aussi des substances dissoutes qui sont projetées, pendant l'éffervescence, en petites vésicules, et qui, entraînées par le gaz bioxyde de nitrogène, ne peuvent pas retomber dans la cornue ; des écailles d'osmium d'iridium sont même entraînées de cette manière. On distille l'acide jusqu'à ce que la liqueur ait une consistance sirupeuse et se prenne en masse par le refroidissement. On dissout la masse saline dans la plus petite quantité d'eau possible, et on décante avec précaution la dissolution. Le résidu indissous est mêlé avec l'acide recueilli dans le récipient et distillé une seconde fois. Tout ce qui avait échappé à la dissolution se dissout ordinairement ainsi ; on distille de même jusqu'à consistance sirupeuse. Si la liqueur distillée n'est pas incolore, il faut la redistiller. Elle contient ordinairement de l'acide osmique, dont on perd une petite quantité en redistillant ; cependant la quantité que l'on perd est généralement très petite.

Après avoir étendu d'eau la liqueur distillée, on la sature par l'ammoniaque caustique ou par l'hydrate de chaux ; cependant l'acide doit prédominer encore un peu. Cette saturation a pour but d'empêcher que le gaz hydrogène sulfuré par lequel on précipite ensuite la liqueur soit décomposé par l'action des acides. Il faut opérer cette précipitation dans un flacon que l'on puisse bien boucher, et que la liqueur remplisse presque entièrement. Aussitôt que la liqueur contient de l'hydrogène sulfuré libre, on bouche le flacon et on la laisse s'éclaircir, ce qui exige quelquefois un ou deux jours. On enlève la liqueur claire avec un siphon ; on jette le sulfure d'osmium sur un filtre pesé d'avance ; on le lave, on le dessèche et on le pèse. D'après la théorie, le sulfure d'osmium obtenu devrait contenir 60,7 pour 100 de métal ; mais il ne peut pas être obtenu exempt de soufre en excès et d'humidité, et en outre il s'oxyde un peu pendant qu'on le dessèche. D'après quelques expériences exécutées sur des quantités pesées, *Berzelius* a trouvé que le sulfure d'osmium, tel qu'on l'obtient dans l'expérience indiquée, contient seulement de 50 à 52 pour 100 d'osmium, ainsi que cela a déjà été observé page 329. On pourrait y déterminer plus exactement la quantité d'osmium au moyen du gaz hydrogène. Mais la quantité de sulfure d'osmium est ordinairement si faible, que ce n'est d'aucune importance pour l'analyse, si on fait, dans

le calcul de la quantité de métal contenue dans ce sulfure, une faute de quelques centièmes.

Pour en revenir à la dissolution métallique, il arrive quelquefois que, après la dissolution de la masse saline, la liqueur sent le chlore, ce qui provient de la décomposition du perchlorure de palladium. Il faut, dans ce cas, laisser digérer la dissolution jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu. Si la liqueur se troublait, cela viendrait de la séparation d'une certaine quantité d'oxyde de palladium qu'il faudrait chercher à redissoudre au moyen de l'acide chlorhydrique. On filtre la liqueur sur un filtre pesé d'avance, qui retient les matières insolubles. Ces matières insolubles sont des grains et de petites écailles d'osmium d'iridium, du sable et d'autres matières qu'on ne peut séparer avant l'analyse. Quelquefois, on obtient en outre une poudre noire, ressemblant à du charbon, qui passe facilement à travers le filtre pendant le lavage : cette poudre est de l'oxyde d'iridium. On en observe surtout la présence lorsque l'eau régale contient une quantité trop grande d'acide nitrique : en effet, pendant la concentration de la dissolution saline, l'acide nitrique détermine l'oxydation de l'iridium, et donne naissance à un dégagement de chlore. Il devient alors difficile d'obvier à cet inconvénient, parce qu'on ne peut plus séparer l'iridium de l'osmium d'iridium, tous deux n'étant solubles dans aucun dissolvant. C'est pour cette raison qu'il faut tâcher de prévenir cet inconvénient dès l'origine.

On mélange la liqueur filtrée avec le double de son volume d'alcool, d'une pesanteur spécifique de 0,833, en sorte que le mélange des deux liqueurs contiendrait environ 60 pour 100 de son volume d'alcool; on ajoute alors une dissolution aqueuse concentrée de chlorure de potassium, en continuant à en ajouter tant qu'il se produit un précipité. Le précipité est composé de chlorure double de platine et de potassium, et de chlorure double d'iridium et de potassium souillés de chlorure double de rhodium et de potassium, et d'une petite quantité de chlorure double de palladium et de potassium qu'ils retiennent de la même manière que tous les cristaux retiennent une petite quantité des sels contenus dans les eaux mères. Le précipité est d'un beau jaune-citron, s'il ne contient pas d'iridium; mais il a toutes les nuances de rouge, de jaune-brun jusqu'au rouge-cinabre, lorsqu'il contient de l'iridium. On le recueille sur un filtre et on le lave avec de l'alcool à 60 centièmes, auquel on a ajouté une petite quantité d'une dissolution concentrée de chlorure de potassium. On doit continuer le lavage jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne donne plus aucun précipité par l'action du gaz hydrogène sulfuré.

Les opérations analytiques se divisent ensuite en deux parties : 1^o *traitement du précipité lavé*, et 2^o *traitement de la liqueur alcoolique*.

1^o *Traitement du précipité lavé*. — Le sel double lavé, après avoir été desséché, est mélangé très exactement avec un poids égal de carbonate de soude. Le filtre, avec ce qui n'a pas pu en être séparé, est brûlé, et les cendres, après avoir été mélangées avec une petite quantité de carbonate de soude, sont ajoutées au reste. Le tout est introduit dans un creuset de

porcelaine, et chauffé très doucement jusqu'à ce que toute la masse soit devenue noire. Lorsqu'on fait cette expérience dans un creuset de platine, on s'expose à ce que la masse du creuset transforme, sous l'influence de l'oxyde alcalin, les perchlozures en protochlorures, ce qui arrive très facilement; on obtient alors dans l'analyse un excès inattendu.

Dans cette opération, les sels alcalins doubles sont décomposés, et le platine, dont l'oxygène se dégage avec l'acide carbonique, est réduit à l'état métallique, tandis que l'iridium et le rhodium restent oxydés, à un état qui permet de les séparer du platine par la dissolution. Si, au lieu de cela, on opère, comme on le fait très fréquemment, la précipitation au moyen du chlorure d'ammonium, et si on calcine ensuite le précipité dans un creuset, le rhodium et l'iridium sont réduits avec le platine, et en traitant par l'eau régale, ils se redissolvent.

La masse saline calcinée est traitée par l'eau. Lorsque la plus grande partie du sel est enlevée, on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu pour enlever l'oxyde alcalin contenu dans les oxydes d'iridium et de rhodium. On en opère ensuite le lavage, on les dessèche et on les calcine. On peut brûler le filtre et défalquer le poids des cendres; il faut seulement observer ici que l'on doit brûler le filtre séparément, afin que les oxydes ne soient pas réduits par les gaz inflammables dégagés du papier; on pèse ensuite la masse.

On fond cette masse dans un creuset de platine, conformément à ce qui a été indiqué à l'article RHODIUM (page 308), avec cinq à six fois son poids de bisulfate de potasse. On répète ce traitement plusieurs fois, tant que le fondant se colore.

La quantité du rhodium peut être déterminée de deux manières : 1° On peut laver, calciner et peser le platine non dissous, et la perte donnera l'oxyde de rhodium qui contient 81 pour 100 de métal; 2° on ajoute à la dissolution du sel acide de rhodium un excès de carbonate de soude; on évapore la liqueur jusqu'à siccité, et on calcine le sel dans un creuset de platine. En traitant ensuite par l'eau le résidu de la calcination, l'oxyde de rhodium reste indissous; on le recueille sur un filtre, on le lave, on le brûle avec le filtre, on le réduit par l'hydrogène et on pèse le métal obtenu. On fera bien d'employer les deux méthodes ensemble. Le rhodium ainsi obtenu contient quelquefois du palladium, que l'on enlève au moyen de l'eau régale et que l'on précipite par le cyanure de mercure, après avoir neutralisé la dissolution. Le poids du palladium obtenu est défalqué de celui du rhodium.

Après que le rhodium a été ainsi séparé, on traite la masse métallique par de l'eau régale assez étendue pour que, pendant la digestion, elle ne dissolve que le platine. La dissolution est très obscure, ce qui vient de ce qu'elle tient de l'oxyde d'iridium en suspension; mais lorsqu'elle s'est éclaircie, elle a une couleur jaune pure. Après l'avoir décantée, on traite le résidu par de l'eau régale concentrée, mélangée avec du chlorure de sodium, et on évapore la liqueur jusqu'à siccité. On ajoute le sel marin

pour empêcher la production d'une certaine quantité de protochlorure de platine. Cette eau régale plus concentrée dissout une petite quantité d'iridium; mais si on ne l'employait pas, une quantité notable de platine resterait dans l'iridium. En dissolvant dans l'eau la masse desséchée, l'oxyde d'iridium reste comme résidu. Lorsqu'on le lave avec de l'eau pure, il passe presque toujours avec l'eau au travers du filtre. On doit, pour séparer la dissolution de platine, se servir pour eau de lavage d'une dissolution étendue de chlorure de sodium, et, pour se débarrasser de ce dernier sel, terminer le lavage au moyen d'une dissolution étendue de chlorure d'ammonium dont on chasse le reste par la calcination. Le résidu, après avoir été lavé, est brûlé avec le filtre; on le réduit au moyen du gaz hydrogène et on le pèse. La dissolution du sel de soude qui contient de l'iridium est mélangée avec du carbonate de soude, évaporée jusqu'à siccité, puis calcinée. On obtient un mélange de platine et d'oxyde d'iridium dont on sépare le sel par des lavages, et que l'on traite ensuite par l'eau régale qui dissout le platine et laisse l'oxyde d'iridium comme résidu insoluble.

L'ammoniaque caustique précipite encore de la dissolution une trace d'oxyde brun d'iridium qui n'est cependant pas tout à fait exempt de platine. L'oxyde d'iridium est réduit, et le métal est ajouté au premier. Pour obtenir le poids du platine, il faut défalquer du poids commun du platine, de l'oxyde d'iridium et de l'oxyde de rhodium le poids de l'oxyde de rhodium. On doit ajouter à l'iridium obtenu 13 pour 100 de son poids, pour obtenir le poids de l'oxyde d'iridium que l'on soustrait du poids restant du platine. En réduisant ensuite le platine de ses dissolutions pour en déterminer le poids, on allongerait inutilement les opérations, sans rien gagner en exactitude.

2^e *Traitement de la liqueur alcoolique.* — On verse cette liqueur dans un flacon bouché à l'émeri, et on y fait passer de l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que la liqueur en soit saturée. On ferme le flacon, et on laisse reposer le tout pendant douze heures dans un endroit chaud : tous les sulfures sont ainsi précipités. Quelquefois la liqueur reste rouge, ce qui vient de la présence du rhodium ou de l'iridium. Par la filtration de la liqueur et l'évaporation de l'alcool, il se dépose une nouvelle quantité de sulfures que l'on ajoute à la quantité précédemment obtenue. Les sulfures précipités sont le sulfure d'iridium, le sulfure de rhodium, le sulfure de palladium et le sulfure de cuivre, et la liqueur filtrée contient du fer, une petite quantité d'iridium et du rhodium, avec une trace de manganèse. Par l'évaporation de l'alcool, il se dépose dans le vase un sulfure qui a l'aspect d'un corps gras, qui a une odeur fétide et que l'on ne peut pas détacher au moyen de l'eau. Après avoir séparé complètement ce sulfure de la dissolution, on verse dans la capsule une petite quantité d'ammoniaque qui le dissout. La dissolution est alors versée dans un creuset de platine et évaporée jusqu'à siccité; on y met ensuite les sulfures humides, et on les grille dans le creuset tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Après le

grillage, on verse sur la masse de l'acide chlorhydrique concentré qui se colore en vert ou en vert-jaunâtre, en dissolvant du sulfate basique de cuivre et du sulfate basique de palladium. Les oxydes de rhodium et d'iridium et un peu de platine restent dissous.

La dissolution chlorhydrique est additionnée de chlorure de potassium et d'acide nitrique, puis évaporée à siccité; on obtient ainsi une masse saline brune, composée de chlorure de potassium, de chlorure double de cuivre et de potassium, et de la combinaison double de perchlorure de palladium et de chlorure de potassium. Les deux premières de ces combinaisons salines, qui sont solubles dans l'alcool d'un poids spécifique de 0,833, sont enlevées au moyen de ce dissolvant; le sel de palladium, au contraire, qui est insoluble dans le même dissolvant, reste comme résidu. On le recueille sur un filtre pesé d'avance, et on le lave avec de l'alcool. Il contient 28,84 pour 100 de palladium. On peut aussi dissoudre la masse saline dans l'eau bouillante, traiter la dissolution par le cyanure de mercure et déterminer ainsi la quantité de palladium; mais cette méthode est plus compliquée. Cependant elle mérite la préférence lorsque la quantité de chlorure de potassium qu'il faudrait enlever au moyen de l'alcool est trop grande.

La dissolution alcoolique du sel de cuivre contient une trace de palladium que l'on peut du reste entièrement négliger. On évapore cette dissolution pour en chasser l'alcool et on précipite le cuivre, soit au moyen d'une dissolution de potasse pure, soit au moyen du fer, après avoir ajouté de l'acide sulfurique. Si l'on veut extraire le palladium que contient ce cuivre, on le dissout dans l'acide nitrique; on neutralise la dissolution et on y ajoute du cyanure de mercure, qui détermine quelquefois la production d'un précipité excessivement peu considérable de cyanure de palladium contenant du cuivre. On recueille ce précipité sur un filtre; on le calcine avec le filtre et on en détermine le poids. Ordinairement, il est si peu considérable, qu'on ne peut pas le peser.

Avant que *Berzelius* connût la combinaison double de perchlorure de palladium et de chlorure de potassium, il essayait de précipiter le palladium par le cyanure de mercure; mais il trouva que ce réactif produisait, dans une dissolution de palladium contenant du cuivre, un précipité verdâtre qui devenait brun pendant la dessiccation et qui contenait du cuivre. Pour séparer ces deux métaux, il ne connaissait alors aucun autre moyen que de les combiner avec l'acide sulfurique, d'évaporer la dissolution jusqu'à siccité et de calciner très légèrement le sel pendant quelque temps. Le sel de palladium se transformait ainsi en sulfate basique qui est insoluble dans l'eau.

Mais cette opération demande beaucoup de précautions, pour que le sel de cuivre ne soit pas décomposé par une chaleur trop forte, ou que le sel de palladium ne reste pas indécomposé, parce que la calcination a été opérée à une chaleur trop faible.

Les sulfures grillés que l'acide chlorhydrique ne dissout pas, sont fondus

avec du bisulfate de potasse, et la fusion avec ce fondant est réitérée tant que le fondant se colore encore. Ils contiennent beaucoup plus de rhodium que le chlorure double de platine et de potassium précipité dans le commencement de l'analyse. On les traite comme il vient d'être indiqué pour en séparer un reste de palladium qui s'y trouve ordinairement. La masse, épuisée par le bisulfate de potasse, est traitée par l'eau régale, qui dissout un peu de platine et laisse de l'oxyde d'iridium comme résidu.

La liqueur évaporée, dans laquelle on a effectué la précipitation des sulfures au moyen de l'hydrogène sulfuré, ne contient que du fer, sous forme de protochlorure, un peu d'iridium et de rhodium et une trace de manganèse. On y ajoute une quantité suffisante d'acide nitrique, et on la fait bouillir pour oxyder complètement le fer. On précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque; on le lave, on le calcine et on le pèse. Ce sesquioxyde de fer contient de l'iridium et du rhodium, tous les deux sous un état tel que l'acide chlorhydrique les dissout avec le sesquioxyde de fer. Lorsqu'on opère ainsi la dissolution de ce sesquioxyde de fer dans l'acide chlorhydrique, il reste comme résidu une petite quantité de silice qui provient d'un minerai siliceux dont le platine brut contient quelques grains; cependant la quantité en est trop petite pour qu'on doive en tenir compte. On réduit le sesquioxyde de fer par le gaz hydrogène et on dissout le métal dans l'acide chlorhydrique, en ayant soin de chauffer lorsque la dissolution est près d'être entièrement opérée. Il reste alors comme résidu une petite quantité d'une poudre noire qui contient les métaux à un état encore mal déterminé : en effet, cette poudre décrépite avec incandescence lorsqu'on l'expose à une chaleur très peu élevée. Dans un vase clos, elle laisse échapper beaucoup d'eau; mais il ne se produit pas d'incandescence. Après l'avoir calcinée à l'air libre, on la pèse, et elle possède alors le même degré d'oxydation que dans le sesquioxyde de fer. On retranche son poids de celui du sesquioxyde de fer, et du poids de ce dernier on déduit celui du fer.

La liqueur précipitée par l'ammoniaque contient encore de l'iridium et du rhodium. Après y avoir ajouté une quantité de carbonate de soude suffisante pour décomposer les sels ammoniacaux, on l'évapore jusqu'à siccité et on calcine le résidu à une température rouge faible. On dissout alors le sel dans l'eau, qui laisse comme résidu insoluble les oxydes métalliques. Si on chauffe trop fortement le résidu, la dissolution saline devient jaune et contient une petite quantité des oxydes. On peut, du reste, éviter cet inconvénient en ne chauffant que modérément. La quantité de manganèse contenue dans les oxydes métalliques est à peine suffisante pour être reconnue, et, dans un échantillon de 2 grammes, elle est absolument impondérable. Pour séparer ce manganèse des oxydes lavés, on les traite par l'acide chlorhydrique.

Afin d'éviter un trop grand nombre de petites opérations, *Berzelius* conseille de réserver les oxydes de rhodium et d'iridium que l'on a séparés du sesquioxyde de fer et de la masse saline, jusqu'au traitement des sul-

fures par le bisulfate de potasse, auxquels on les ajoute pour les analyser avec eux.

La méthode de *Claus*, que ce chimiste a fait connaître plus de vingt-cinq ans après celle de *Berzelius*, présente sur cette dernière l'avantage qu'elle est plus simple, et permet ainsi d'éviter plusieurs causes d'erreurs; elle s'appuie surtout sur les faits suivants : 1° Sur ce que le chlorure double de platine et d'ammonium, ainsi que les sels analogues d'iridium et d'osmium (de même que le sel analogue de ruthenium et la combinaison double du sesquichlorure de ruthenium et du chlorure d'ammonium), sont insolubles dans une dissolution aqueuse concentrée de chlorure d'ammonium; 2° sur ce que la combinaison double du sesquichlorure d'iridium et du chlorure d'ammonium, et la combinaison double du sesquichlorure de rhodium et du chlorure d'ammonium, ainsi que la combinaison double du protochlorure de palladium et du chlorure d'ammonium, sont solubles dans une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium, et 3° sur ce que la combinaison double du bichlorure d'iridium et du chlorure d'ammonium est transformée par l'hydrogène sulfuré en une combinaison double de sesquichlorure d'iridium et de chlorure d'ammonium.

D'après *Claus*, il est avantageux d'employer, pour chaque analyse, une quantité de minerai de platine plus grande que celle proposée par *Berzelius* (se montant à 10 grammes), afin d'obtenir de plus grandes quantités des métaux qui sont contenus dans le minerai, et dont la proportion ne s'élève qu'à un très petit nombre de centièmes.

L'opération se partage en deux phases principales : 1° *purification mécanique du minerai et dissolution de ce minerai dans l'eau régale*; 2° *séparation des métaux à l'état isolé*.

1° *Purification mécanique du minerai et dissolution de ce minerai dans l'eau régale*. — *Claus* effectue cette première partie de l'opération de la même manière que *Berzelius*, et détermine de la même manière la quantité d'osmium dans la matière qui a passé à la distillation.

2° *Séparation des métaux à l'état isolé*. — Pour cette seconde partie de l'opération, *Claus* propose une autre marche.

La dissolution du platine, après avoir été séparée du résidu, est évaporée jusqu'à siccité au bain-marie dans une capsule de porcelaine, et chauffée pendant quelque temps au bain de sable à une température de 140 à 150 degrés, afin d'y transformer le bichlorure d'iridium en sesquichlorure d'iridium. On ajoute un peu d'acide chlorhydrique, et on dissout le tout dans l'eau; la dissolution ainsi obtenue est additionnée d'une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium : il se produit ainsi un précipité que l'on recueille sur un filtre assez grand, dont on a préalablement déterminé le poids. On lave ce précipité avec une dissolution étendue de chlorure d'ammonium, et on enlève le chlorure d'ammonium par des lavages avec de l'alcool à 80 centièmes. On dessèche le chlorure double ammoniaco-platinique et on le pèse. On prend une quantité de ce sel suffisante pour en faire l'analyse; on y détermine la quantité de platine qui y est contenue, et on en

déduit la quantité de platine contenue dans la totalité du sel. Le platine obtenu de cette manière contient seulement une petite quantité d'iridium, mais il ne contient aucune autre matière étrangère. On dissout le platine réduit dans de l'eau régale qui ne soit pas trop concentrée, et à laquelle on a ajouté un excès d'acide nitrique. On obtient ainsi, comme résidu insoluble, de l'iridium que l'on recueille sur un filtre; on lave avec soin cet iridium, on le calcine, et après avoir opéré la combustion du filtre, on réduit l'iridium par le gaz hydrogène. De la quantité d'iridium ainsi obtenue, on déduit la quantité totale d'iridium contenue dans le chlorure double ammoniaco-platinique. On doit avoir soin d'opérer sur une quantité de minerai de platine suffisante pour obtenir une quantité de sel platinique double assez grande pour faire plusieurs déterminations du genre de celle qui a été indiquée, qui puissent lui servir de contrôle. Le platine, dissous dans l'eau régale, est presque complètement pur et contient seulement de petites quantités d'iridium.

Les eaux mères de la dissolution de la mine de platine dans l'eau régale dont on a séparé le chlorure ammoniaco-platinique, sont réunies aux eaux de lavage et exposées à l'action d'un courant de gaz chlore jusqu'à ce qu'elles prennent la couleur brun-rouge du bichlorure d'iridium (on doit faire ici bien attention à se préserver de la production du chlorure de nitrogène). Le sesquichlorure d'iridium est alors transformé en bichlorure d'iridium. On évapore au bain-marie de manière à réduire la liqueur à un petit volume, et on la maintient exposée à une température peu élevée jusqu'à ce qu'elle soit complètement desséchée. On réduit la masse saline en poudre fine, et on la traite par de l'alcool à 80 centièmes; on verse le tout sur un filtre, et on lave avec de l'alcool jusqu'à ce qu'il passe complètement incolore au travers du filtre. La dissolution alcoolique qui a passé au travers du filtre, contient tout le fer et le cuivre qui peuvent être déterminés par les méthodes connues, et elle contient à peine une trace des métaux de la mine de platine.

Le résidu, insoluble dans l'alcool, qui contient tous les métaux de la mine de platine, à l'exception de l'osmium, et dans lequel le ruthenium se trouve cependant en quantité si faible qu'on ne peut pas le déterminer, et qu'on ne peut pas en tenir compte, est ensuite lavé avec une dissolution étendue de chlorure d'ammonium jusqu'à ce que la liqueur cesse de passer au travers du filtre avec une couleur rouge, et passe entièrement incolore. Cette dissolution contient tout le rhodium et tout le palladium du mélange salin; on l'évapore jusqu'à siccité dans une capsule; on enlève de la capsule le résidu de la dessiccation, et on l'enveloppe dans du papier à filtre qui donne un poids de cendres connu. On détache avec de l'eau la portion du sel qui est restée adhérente à la capsule; on verse le tout dans un creuset de platine et on évapore jusqu'à siccité. On ajoute au résidu de cette dessiccation le sel que l'on a enveloppé dans le papier à filtre; on ferme le creuset avec un couvercle, et on chauffe avec beaucoup de précaution jusqu'à ce que la plus grande partie du chlorure d'ammo-

nium se soit volatilisée. On élève la température jusqu'au rouge faible, et on maintient le tout à cette température jusqu'à combustion du filtre (en présence des métaux de la mine de platine, la combustion des filtres s'opère très facilement). On réduit le résidu par le gaz hydrogène, ce qui peut être opéré dans le même creuset, et on détermine le poids des deux métaux. Pour séparer ces deux métaux, on les traite par l'eau régale, qui dissout le palladium et un peu de rhodium. On évapore la dissolution presque jusqu'à siccité pour séparer l'excès de l'eau régale; on dissout dans l'eau le résidu de l'évaporation; on sature par le carbonate de soude, et on précipite le palladium au moyen du cyanure de mercure. Après avoir lavé avec soin et desséché le cyanure de palladium précipité, on le calcine et on le réduit par le gaz hydrogène; le palladium reste alors, comme résidu, à l'état métallique, et on peut en déterminer le poids: ce poids, retranché du poids des deux métaux obtenu précédemment, donne le poids du rhodium.

On n'a plus enfin à analyser que le reste du sel insoluble, que l'on a lavé en dernier lieu avec une dissolution étendue de chlorure d'ammonium. Il contient de l'iridium et du platine. On l'enlève du filtre, on le lave avec de l'eau pour en séparer le chlorure d'ammonium qui y est adhérent; on le chauffe jusqu'à la température de l'ébullition, et on y ajoute une quantité de dissolution de gaz hydrogène sulfuré suffisante pour transformer le bichlorure d'iridium en sesquichlorure. On évapore, sans séparer préalablement par filtration le soufre qui s'est précipité, on mélange le tout avec une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium, et après avoir ajouté l'eau de lavage à la liqueur filtrée, on évapore jusqu'à siccité. On traite le résidu de la dessiccation de la même manière que l'on a traité le chlorure d'ammonium contenant du rhodium, et on pèse l'iridium. Le sel de platine est réduit, et la quantité de platine qui en résulte est ajoutée à celle qui a été précédemment obtenue. On peut encore dissoudre, dans de l'eau régale qui ne soit pas trop concentrée, le platine obtenu en dernier lieu, et s'il reste comme résidu insoluble une très petite quantité d'iridium, on peut en déterminer le poids et le retrancher de celui du platine (1).

(1) *Claus* fait observer ici avec beaucoup de raison que, dans le traitement en grand, après avoir précipité au moyen du chlorure d'ammonium le platine de la dissolution du minerai de platine dans l'eau régale, il est tout à fait désavantageux de précipiter par le fer ou par le zinc les métaux de la série platinique contenus dans les eaux mères, ainsi qu'on le fait ordinairement. On renonce ainsi au grand avantage d'avoir ces métaux en dissolution et on est forcé plus tard de les dissoudre de nouveau, ce qui nécessite beaucoup de peine et de grands frais (la désagrégation des métaux ainsi précipités est presque plus difficile que celle de l'osmium d'iridium), tandis qu'on peut facilement obtenir ces métaux à l'état pur sous forme de sels doubles lorsqu'on opère l'analyse du minerai de platine de la manière qui vient d'être indiquée. Pour le traitement du minerai de platine en grand, ce procédé de séparation est encore meilleur qu'en petit, et il a surtout l'avantage qu'on obtient jusqu'à la dernière trace du platine contenu dans le minerai: on doit, par suite, en recommander surtout l'emploi dans les établissements dans lesquels on extrait le platine de son minerai sur une grande échelle.

La méthode de *Claus* est bien moins compliquée que celle de *Berzelius* ; elle a seulement l'inconvénient que, dans la détermination du rhodium et du palladium, ainsi que dans la détermination de l'iridium, dans les dissolutions qui les contiennent, on se trouve en présence d'une grande quantité de chlorure d'ammonium dont la volatilisation ne peut guère être opérée sans qu'il se produise une perte. Lorsque, par suite, on veut séparer du sel double le chlorure d'ammonium par volatilisation, on doit toujours envelopper ce sel double dans du papier, et opérer la séparation du chlorure d'ammonium au moyen d'une température aussi peu élevée que possible.

La méthode que *Deville* et *Debray* ont fait connaître, dans ces derniers temps, diffère en plusieurs points de celles de *Berzelius* et de *Claus*.

Dans la méthode de *Deville* et *Debray*, on commence par séparer, par un procédé particulier, le minerai des minéraux étrangers dont on ne peut pas le séparer mécaniquement. Ces minéraux sont surtout du quartz, du zircon, du fer chromé et du fer titané : ce dernier se rencontre surtout dans les minerais russes. La quantité de ces minéraux étrangers peut souvent s'élever à plusieurs centièmes.

Pour doser ces minéraux étrangers, *Deville* et *Debray* opèrent sur 2 grammes environ de minerai choisi de telle manière qu'il représente aussi bien que possible la composition moyenne du minerai. On prend un petit creuset ordinaire en terre à parois bien lisses ; on y fait fondre un peu de borax, de manière à en vernir bien ses parois ; on y introduit de 7 à 10 grammes d'argent pur et grenillé, et on y met ensuite le minerai ; on recouvre le tout d'une dizaine de grammes de borax fondu, et on met enfin par-dessus un ou deux petits morceaux de charbon de bois. On fait fondre l'argent, en ayant soin de le maintenir pendant quelque temps à une température un peu supérieure à celle de son point de fusion, afin que le borax soit bien liquide et puisse bien dissoudre les minéraux qui accompagnent le platine. On peut du reste agiter le borax avec un tuyau de pipe bien propre. Après avoir laissé refroidir, on détache le culot d'argent qui contient le platine avec toutes les matières métalliques qui l'accompagnent, même l'osmiure d'iridium qui se trouvait contenu dans le minerai. Pour enlever les dernières portions de borax qui restent attachées au culot d'argent, on peut faire digérer ce dernier avec un peu d'acide fluorhydrique faible. On le fait dessécher, on le calcine au rouge faible et on le pèse. En retranchant le poids du culot obtenu de la somme des poids du minerai de platine et de l'argent employés, on obtient par différence la quantité des minéraux étrangers, contenus dans le minerai de platine, qui s'étaient dissous dans le borax. Cette expérience permet en même temps de connaître la véritable valeur du minerai de platine, puisqu'elle donne un moyen très facile de le séparer des matières dénuées de valeur qui l'accompagnent.

Pour déterminer la quantité d'osmiure d'iridium contenue dans le minerai, on en prend une seconde fois une quantité d'environ 2 grammes que l'on pèse avec le plus grand soin. On les traite par l'eau régale à la tempé-

rature de 70 degrés jusqu'à ce que la dissolution du platine soit complète. On décante avec soin la liqueur pour la séparer du résidu insoluble, et on renouvelle l'eau régale jusqu'à ce qu'elle reste complètement incolore, même après avoir été maintenue pendant douze ou quinze heures en contact avec le résidu. On décante toutes ces liqueurs avec le plus grand soin, en regardant bien au fond du vase dans lequel on fait ces opérations s'il se forme un dépôt visible de paillettes métalliques d'osmiure d'iridium. S'il est nécessaire, on doit filtrer, en ne mettant en contact avec le papier qu'une quantité de résidu insoluble aussi petite que possible. Le résidu insoluble qui est un mélange d'osmiure d'iridium avec les minéraux étrangers qui accompagnaient le minerai de platine, est lavé par décantation. Après avoir bien lavé ce résidu et y avoir ajouté ce que l'on a recueilli sur le filtre dont on opère la combustion, en ayant soin d'enlever préalablement ce qui n'adhère pas trop fortement à sa surface, on dessèche le tout et on pèse. En retranchant du poids ainsi obtenu le poids des minéraux étrangers que l'on a déterminé par l'opération précédente, on obtient la quantité d'osmiure d'iridium.

On peut aussi, pour déterminer la quantité d'osmiure d'iridium, employer le culot d'argent que l'on a obtenu dans la première expérience. Dans ce but, on dissout d'abord l'argent dans l'acide nitrique; le minerai de platine et l'osmiure d'iridium, qui se trouvaient avec l'argent dans le culot, restent comme résidu insoluble. On peut alors les séparer, au moyen de l'eau régale, avec les précautions que nous venons d'indiquer : en effet, l'argent ne dissout pas par fusion le minerai de platine, et encore bien moins l'osmiure d'iridium. *Deville* pense que c'est surtout le fer contenu dans le minerai de platine qui empêche le platine de s'allier avec l'argent.

On évapore à peu près jusqu'à siccité, à une température peu élevée, la dissolution du minerai de platine dans l'eau régale; on y ajoute une petite quantité d'eau qui doit tout dissoudre (s'il n'en est pas ainsi, on ajoute une nouvelle quantité d'eau régale, et on évapore de nouveau), et on additionne la dissolution d'une quantité d'alcool pur d'un volume double de celui de la dissolution; on introduit enfin dans la liqueur un assez grand excès de sel ammoniac pur en cristaux. On chauffe légèrement pour déterminer la dissolution à peu près complète du chlorure d'ammonium; on agit avec soin, et on abandonne au repos pendant vingt-quatre heures. Le précipité est jaune, jaune-orangé, ou même rouge-cinabre; il contient du platine et de l'iridium, mais il reste encore une petite quantité de ces deux métaux dans la dissolution. On filtre et on lave ce qui reste sur le filtre avec de l'alcool à 75 degrés de Gay-Lussac. On dessèche dans un creuset de platine le filtre avec le précipité qui est dessus, et on porte peu à peu le tout jusqu'au rouge sombre, après avoir placé le couvercle sur le creuset et avoir, pour plus de sûreté, introduit ce creuset dans un creuset de platine plus grand; on enlève ensuite les couvercles des creusets, et on opère la combustion du filtre à une température aussi peu élevée que possible. Après

l'incinération du filtre, on introduit une fois ou deux dans le creuset, pendant qu'il est rouge, un petit morceau de papier imprégné d'essence de térébenthine qui opère la réduction de l'iridium qui s'est oxydé pendant la calcination, et qui détermine l'expulsion des dernières traces d'osmium qui pourraient exister. On chauffe alors le creuset au rouge blanc, en l'y maintenant jusqu'à ce qu'il ne se produise plus aucune perte de poids; il est cependant préférable d'opérer la calcination dans un courant de gaz hydrogène, en employant l'appareil qui a été représenté page 178, et qui sert pour la réduction de l'oxyde de cobalt. On pèse le mélange de platine et d'iridium, et on le traite par de l'eau régale étendue de quatre à cinq fois son poids d'eau, en ayant soin de renouveler l'eau régale jusqu'à ce qu'elle ne se colore plus. La digestion ne doit pas avoir lieu à une température de plus de 40 à 50 degrés. Le résidu est de l'iridium pur dont on détermine le poids.

La liqueur, que l'on a séparée par filtration des sels doubles du platine et de l'iridium, est évaporée jusqu'à ce que le chlorure d'ammonium y cristallise en grande quantité. Si, après le refroidissement, on filtre la liqueur, il reste sur le filtre une petite quantité d'un sel violet-foncé qui est du chlorure double ammoniaco-iridique, mélangé avec un peu de chlorure double ammoniaco-platinique. On le lave d'abord avec une dissolution de chlorure d'ammonium, puis avec de l'alcool. On le calcine enfin dans une atmosphère de gaz hydrogène, en suivant les mêmes prescriptions que pour la grande quantité de sel obtenue d'abord; on en détermine le poids, et on le traite de la manière indiquée par l'eau régale étendue. On pèse ensemble les résidus insolubles d'iridium. On obtient la quantité du platine en retranchant le poids de l'iridium du poids des deux métaux que l'on avait obtenu par la calcination des combinaisons doubles de leurs chlorures avec le chlorure d'ammonium. — Cette méthode de séparation du platine et de l'iridium est, suivant *Deville*, très exacte, lorsqu'on emploie de l'eau régale faible, et lorsqu'on a soin de prolonger le contact de cette eau régale avec le mélange des deux métaux.

La liqueur, dont on a séparé les combinaisons doubles du chlorure de platine et du chlorure d'iridium avec le chlorure d'ammonium, est d'abord chauffée légèrement, afin d'en séparer l'alcool, puis traitée par l'acide nitrique qui, avec l'aide de la chaleur, transforme le chlorure d'ammonium qu'elle contient en acide chlorhydrique et en nitrogène; enfin on l'évapore jusqu'à siccité. Le résidu de la dessiccation est transporté dans un creuset de porcelaine pesé d'avance; on l'humecte avec une dissolution concentrée de sulfure d'ammonium, et on le saupoudre avec 2 ou 3 grammes de soufre pur. Après avoir desséché le mélange, on enferme le creuset de porcelaine dans un creuset de terre plus grand, en ayant soin de remplir de gros fragments de charbon de bois l'intervalle qui existe entre les deux creusets. Après avoir bien fermé le grand creuset, on introduit le tout dans un fourneau à vent que l'on remplit jusqu'en haut de charbon froid que l'on allume par la partie supérieure, afin qu'il s'échauffe lentement. On chauffe jusqu'au

rouge vif; on laisse refroidir et on pèse le creuset de porcelaine, ce qui, du reste, n'est pas absolument nécessaire. Une température moins élevée pourrait suffire si l'on opérât dans un courant de gaz hydrogène, en se servant de l'appareil représenté page 105.

Le résidu de la calcination est composé de palladium métallique (contenant un peu de soufre), de sulfure de fer et de sulfure de cuivre; il s'y trouve en outre de l'or et du rhodium. On traite ce résidu par l'acide nitrique concentré, qui, par une digestion prolongée à 70 degrés, dissout le palladium, le fer et le cuivre. On décante la dissolution nitrique, et on lave aussi bien que possible le résidu par décantation. On réunit les eaux de lavage à la dissolution nitrique; on évapore jusqu'à siccité et on calcine le résidu de la dessiccation à une température un peu plus élevée que le point de fusion du zinc. Le palladium est ainsi réduit, tandis que le fer et le cuivre passent à l'état d'oxydes. Si on traite par de l'acide chlorhydrique qui ne soit pas trop concentré, ces derniers se dissolvent, tandis que le palladium reste comme résidu insoluble; on le calcine au rouge et on en détermine le poids.

On évapore la dissolution chlorhydrique du cuivre et du fer à une température à peine plus élevée que 100 degrés, et on traite par l'ammoniaque. Par l'évaporation, le sesquichlorure de fer a perdu presque tout son acide, tandis que le chlorure de cuivre s'est transformé en protochlorure qui se dissout dans l'ammoniaque. On évapore presque jusqu'à siccité la dissolution cuivreuse ammoniacale; on y ajoute de l'acide nitrique et on chauffe pour chasser complètement le chlorure d'ammonium. On calcine le nitrate de cuivre, et on détermine le cuivre à l'état de bioxyde de cuivre. On calcine également le sesquioxycde de fer qui est resté comme résidu insoluble lorsqu'on a traité par l'ammoniaque, puis on le pèse. Le sesquioxycde de fer et le bioxyde de cuivre doivent se dissoudre complètement dans l'acide chlorhydrique à la température ordinaire; s'ils contiennent, par conséquent, des traces de palladium, on peut, en traitant par l'acide chlorhydrique, en opérer la séparation: on doit alors opérer le lavage de ce palladium, le calciner et déterminer son poids.

Le résidu, insoluble dans l'acide nitrique, après avoir été pesé, est traité par de l'eau régale très étendue qui dissout l'or, et quelquefois, mais très rarement, des traces de platine. On peut s'assurer de la présence du platine en évaporant jusqu'à siccité la dissolution dans l'eau régale, et en reprenant le résidu de la dessiccation par l'alcool et le chlorure d'ammonium; il reste alors quelquefois comme résidu insoluble des traces de chlorure ammoniaco-platinique que l'on calcine; on pèse ensuite le résidu de la calcination pour en tenir compte. La perte de poids qu'a éprouvée le creuset de porcelaine, avant et après l'action de l'eau régale, donne le poids de l'or. Si on a trouvé une petite quantité de platine, on en retranche le poids de celui de l'or.

Lorsqu'on a traité par l'eau régale étendue le résidu insoluble dans l'acide nitrique, le rhodium est resté comme résidu insoluble. On le calcine dans

le creuset de porcelaine même dans lequel le traitement par l'eau régale a eu lieu; on le pèse, on le calcine dans un courant de gaz hydrogène et on le pèse de nouveau. Ordinairement, il subit ainsi une perte de quelques milligrammes, ce qui vient de ce que, par la calcination, il s'était oxydé partiellement. Pour s'assurer s'il est pur, on le fait fondre à plusieurs reprises avec du bisulfate de potasse qui doit finir par dissoudre complètement le rhodium lorsqu'on opère seulement sur une petite quantité de ce métal. Or, dans l'analyse des minerais de platine, on obtient toujours le rhodium en petite quantité.

Pour doser rapidement et facilement dans un minerai de platine la quantité d'osmiure d'iridium et la quantité de platine qu'il contient, afin de s'assurer de la valeur réelle du minerai, *Deville et Debray* emploient la méthode suivante :

On dose d'abord l'or qui paraît en effet exister presque toujours, bien qu'en très petite quantité, dans les minerais de platine. Pour y arriver, on traite pendant plusieurs heures le minerai de platine par de petites quantités de mercure bouillant; on décante ce mercure, on traite le minerai par une nouvelle quantité de mercure bouillant, et on lave le minerai avec du mercure chaud et pur. Tout le mercure décanté est réuni et soumis à la distillation dans une petite cornue de verre; l'or reste comme résidu. On le calcine au rouge et on en détermine le poids. On peut aussi traiter le minerai par de l'eau régale faible, évaporer la liqueur dans un creuset de porcelaine taré, calciner et peser. Le premier procédé donne un minimum, le second un maximum; mais le premier nombre se rapproche plus souvent du chiffre exact de la teneur en or que le second. On doit employer environ 10 grammes de minerai. Si la distillation du mercure n'est pas menée avec beaucoup de précaution, on ne peut pas éviter une petite perte.

On détermine ensuite, au moyen de l'argent, la proportion des minéraux étrangers que contient le minerai en opérant exactement comme il a été indiqué page 361 pour la détermination de la quantité de ces matières par la méthode de *Deville et Debray*.

Les impuretés de la mine de platine, en outre des minéraux étrangers, consistent principalement en fer et en osmiure d'iridium. Les autres métaux, palladium, rhodium et iridium, forment une somme à peu près constante, toujours comprise entre 4 et 5 pour 100, en sorte qu'il suffit de connaître la somme des quantités de ces métaux contenue dans la mine de platine, pour avoir la composition du minerai lui-même.

On prend 50 grammes de minerai choisi de telle manière qu'il représente la quantité moyenne de la matière à analyser; on les fait fondre dans un creuset ordinaire avec 75 grammes de plomb pur et 50 grammes de galène pure, bien cristallisée. On ajoute 10 à 15 grammes de borax, et on chauffe le tout jusqu'au point de fusion de l'argent; on agite de temps en temps avec un tuyau de pipe, et l'on ne cesse pas de chauffer avant que tous les grains du minerai de platine se soient dissous dans le plomb et qu'on ne puisse plus en sentir en agitant avec le tuyau de pipe. On ajoute

alors 50 grammes environ de litharge, en poussant toujours la température et en ne mettant que peu à peu la litharge, au fur et à mesure de sa réduction et en continuant jusqu'à ce qu'il y en ait un excès, ce dont on s'aperçoit à la nature de la scorie qui attaque alors le tuyau de pipe et à la cessation du dégagement d'acide sulfureux. On laisse refroidir lentement, on brise le creuset, on détache la scorie qui doit être plumbeuse et qui contient le fer, et on nettoie bien le culot, qui doit peser environ 200 grammes.

Pour bien comprendre cette opération, il faut savoir que le minerai de platine qui contient une quantité plus ou moins grande de fer ne se dissout que très lentement dans le plomb; on l'attaque ici par une matte plumbeuse qui transforme le fer en sulfure et facilite la combinaison du plomb et du platine, l'alliage formé allant aussitôt au fond du creuset. Le fer et le cuivre se sulfurent et passent dans la scorie, et l'osmiure d'iridium, insoluble dans le plomb, mais susceptible d'être mouillé par lui, va au fond du creuset et reste dans le culot. En ajoutant de la litharge, on détruit la galène et le sulfure de fer; il se forme du plomb et des oxydes qui sont absorbés par le borax. ✦

Lorsque le culot est bien nettoyé, on le pèse, puis on scie la partie inférieure qui doit représenter à peu près le dixième du poids total du culot, et on en détermine le poids. On recueille la sciure, on broie la partie supérieure du culot qui est cristallisée et très cassante; on y ajoute la sciure de plomb platinifère, on mélange bien et on pèse. Il est clair que, à moins de perte, les deux poids doivent faire une somme égale au poids du culot tout entier. On prend alors une quantité de poudre de plomb platinifère, telle qu'elle représente le neuvième du poids total du culot; on coupelle cette matière par les procédés que nous décrirons plus loin et on pèse le platine. En multipliant le poids obtenu par 10, on obtient la quantité de platine contenue dans le minerai. En prenant pour le coupeller le neuvième du poids total du culot, en coupellant et en multipliant par 10 la quantité de platine obtenue, pour avoir le platine total, on suppose que la composition du culot de plomb platinifère est la même partout. Du reste; on atteint autant que possible ce résultat en mélangeant bien la poudre provenant de la division intime du culot. On néglige ici le poids de l'osmiure d'iridium qui existe à la partie inférieure du culot; mais si on veut éviter cette cause d'erreur, on peut aussi le déterminer directement.

En sciant la partie inférieure du culot de plomb platinifère, on a séparé tout l'osmiure d'iridium qui s'y est déposé. On traite cette partie inférieure par dix fois son poids d'acide nitrique ordinaire, que l'on a préalablement étendu d'un poids égal d'eau. En chauffant, tout le plomb se dissout bientôt. Si l'opération a bien réussi, on ne doit avoir comme résidu insoluble que de l'osmiure d'iridium et du platine en poudre très fine, et il ne doit s'y trouver aucun grain de minerai de platine. (L'osmiure d'iridium peut quelquefois aussi se présenter en petits grains; mais l'eau régale permettra, une fois l'opération finie, de les distinguer de ceux du minerai de platine):

On lave avec le plus grand soin, par décantation, le résidu insoluble, d'abord avec de l'eau acidulée, et ensuite avec de l'eau chaude et pure. On dessèche le résidu à 100 degrés, et après l'avoir pesé, on le tamise au travers d'un tissu de soie excessivement serré, dont les mailles laissent passer le platine, tandis que l'osmiure d'iridium, en grains ou en paillettes, reste sur le tamis; mais il vaut mieux traiter le mélange par l'eau régale qui dissout très rapidement le platine, tandis que l'osmiure d'iridium reste comme résidu insoluble. On détermine le poids de ce résidu, qui est celui de l'osmiure d'iridium, et en le retranchant de la somme des poids de l'osmiure d'iridium et du platine obtenus précédemment, on obtient le poids du platine contenu dans le culot. On doit toujours conseiller de terminer l'essai d'un minerai de platine par cette opération, et de déterminer directement l'osmiure d'iridium.

On peut, suivant *Deville*, déterminer ainsi très approximativement la composition d'un minerai de platine, et des analyses, faites avec le plus grand soin, ne donnent souvent pas, suivant lui, des résultats plus exacts.

L'alliage de platine et de plomb se produit avec une facilité extrême, pourvu que le platine soit bien dépouillé de fer. Il se coupelle facilement dans un moufle que l'on chauffe à la température des essais d'or, et lorsqu'on pousse la température jusqu'au degré où le zinc peut distiller, il se transforme en une masse spongieuse, exsudant encore un peu de litharge, mais ne contenant plus que 6 à 7 pour 100 de plomb. Pour obtenir un pareil résultat, il faut griller l'alliage pendant très longtemps.

Pour effectuer par la coupellation la séparation complète du plomb, il faut employer de l'argent. On ajoute à l'alliage cinq à six fois environ autant d'argent que l'on suppose de platine dans l'alliage. On ajoute encore du plomb; on coupelle et on pèse le bouton. L'excès de poids du bouton sur l'argent ajouté donne le poids du platine. Cette opération donne toujours une petite perte, ce qui provient de ce qu'il se volatilise toujours une très petite quantité d'argent, parce qu'il faut coupler à la température des essais d'or; mais cette perte est tout à fait insignifiante. On peut, du reste, dissoudre dans l'acide sulfurique le bouton d'argent; le platine reste alors comme résidu insoluble.

Deville et Debray se servent, pour cette coupellation, d'un fourneau à moufle chauffé à la flamme, dont ils donnent la description avec détail. Ils décrivent aussi avec détail la manière dont il faut opérer pour obtenir le platine contenu dans l'alliage de plomb par une coupellation simple sans l'intermédiaire de l'argent. Ils emploient, pour ce dernier mode de coupellation, un chalumeau à gaz de leur invention, qui est alimenté par la combustion du gaz hydrogène dans un courant de gaz oxygène, au moyen duquel on peut obtenir les températures très élevées qui sont nécessaires pour opérer facilement la fusion de tous les métaux de la mine de platine, et au moyen duquel ils obtiennent, dans la coupellation simple, le platine à l'état fondu.

On doit encore faire ici mention, en peu de mots, d'une méthode d'ana-

lyse des minerais de platine qui a été proposée, il y a déjà longtemps, par *Dœbereiner*. Cette méthode, qui est employée à la monnaie de Saint-Petersbourg pour la préparation du platine en grand et pour sa séparation des métaux qui l'accompagnent, s'appuie sur ce que l'iridium, le rhodium, le cuivre, le fer et la plus grande partie du palladium peuvent, dans l'obscurité, être précipités de leurs dissolutions par un lait de chaux ou par de l'eau de chaux, tandis que le platine n'est précipité par le même réactif que lorsqu'on expose la dissolution à la lumière solaire, ou plutôt sur la propriété réductrice que la chaux exerce sur les chlorures d'iridium, sur lesquels elle réagit de la même manière que l'hydrate de potasse (page 320).

Dans cette méthode, on opère essentiellement comme il suit : On effectue la dissolution du minerai de platine dans une cornue; la matière qui a passé à la distillation, après avoir été rectifiée à plusieurs reprises, est saturée approximativement par un lait de chaux ou par un oxyde alcalin, et traitée ensuite par un formiate alcalin à la température de l'ébullition; il se dégage de l'acide carbonique, et il se précipite au fond du vase une poudre bleue qui est de l'osmium métallique.

On filtre la dissolution du minerai de platine; on recueille sur le filtre tout le résidu qui n'a pas été dissous et qui est resté au fond de la cornue, et on opère le lavage de ce résidu. Après avoir lavé et desséché la matière qui reste sur le filtre, on l'essaye, au moyen de l'ammoniaque, pour voir si elle contient du chlorure d'argent, et si elle en contient, on le sépare au moyen de l'ammoniaque; on calcine ensuite le résidu avec le filtre, et on pèse.

La dissolution filtrée, à laquelle on a joint l'eau de lavage, est traitée dans un endroit obscur par un lait de chaux très étendu, dont on doit ajouter une quantité suffisante pour que la liqueur soit presque neutralisée; on ajoute un grand excès d'eau de chaux, on filtre aussi rapidement que possible dans un endroit obscur et on lave avec de l'eau de chaux froide le précipité que l'on recueille sur le filtre. La liqueur filtrée contient tout le chlorure de platine et une petite quantité de chlorure de palladium. De tous les métaux qui existent dans la dissolution du minerai dans l'eau régale, le lait de chaux précipite d'abord l'oxyde de rhodium, puis successivement les oxydes de l'osmium, du palladium, de l'iridium, et enfin l'oxyde de platine. Si cependant il reste un peu d'iridium en dissolution, le bichlorure d'iridium est transformé par le lait de chaux en sesquichlorure d'iridium, qui n'est pas précipité lorsqu'on sépare le bichlorure de platine au moyen du chlorure d'ammonium. Tel est le motif pour lequel on peut, d'après *Dœbereiner*, obtenir ainsi du platine assez pur, bien que cependant sa méthode ne soit pas convenable pour une analyse quantitative, et ne doive pas, par suite, être décrite ici avec détail.

XXXVI. — OR.

DOSAGE DE L'OR ET DE L'OXYDE D'OR.

Pour déterminer la quantité d'or contenue dans une dissolution, on le réduit à l'état métallique. Cette réduction peut être opérée de différentes manières, et réussir également bien. On peut, par exemple, employer une dissolution d'un sel de protoxyde de fer ou une dissolution de protochlorure de fer. Ordinairement, on se sert de la dissolution de sulfate de protoxyde de fer, qui précipite de ses dissolutions l'or sous la forme d'une poudre fine de couleur brune. Si la dissolution ne contient que du sesquichlorure d'or, on doit encore ajouter de l'acide chlorhydrique, afin que, par l'action prolongée de l'air atmosphérique sur la dissolution du protoxyde de fer, il ne s'en sépare pas de sesquioxyde de fer qui se précipiterait avec l'or réduit et le rendrait impur. Bien que l'or soit complètement réduit par la dissolution de protoxyde de fer, il est cependant bon de laisser reposer le tout pendant quelque temps dans un endroit modérément chaud, après avoir ajouté le sel de protoxyde de fer. On recueille sur un filtre l'or réduit, on le calcine légèrement et on le pèse. La calcination du précipité et la combustion du filtre doivent être opérées de préférence dans un petit creuset de porcelaine; mais elles peuvent aussi être opérées dans un petit creuset de platine: en effet, pour cette calcination, on peut employer une température assez peu élevée pour qu'il ne puisse pas se produire un commencement d'alliage de l'or avec le platine.

L'or, précipité par le sulfate de protoxyde de fer, est à un état de très grande division; il se présente sous la forme d'une poudre plus brune que l'or précipité par les autres agents réducteurs, et il n'adhère pas aussi fortement aux parois du vase.

Des quantités considérables d'acide chlorhydrique et de chlorures alcalins n'empêchent pas la réduction de l'or par les sels de protoxyde de fer, et ne la ralentissent même pas lorsqu'on ajoute une quantité suffisante du sel réducteur (1).

Si la dissolution d'or contient une grande quantité d'acide nitrique, ce qui a ordinairement lieu, puisqu'on est dans l'habitude d'opérer, au moyen de l'eau régale, la dissolution de l'or et d'un grand nombre de ses alliages, on ne peut effectuer la réduction de l'or qu'en opérant avec quelque précaution: en effet, il peut arriver que l'eau régale contenue dans la disso-

(1) Cependant la réduction de l'or n'a pas lieu lorsqu'on ajoute une très petite quantité seulement de protoxyde de fer à une dissolution qui contient des quantités considérables de sesquichlorure d'or, et qui contient en même temps des chlorures alcalins. C'est pour cette raison, que le dosage du protoxyde de fer au moyen du sesquichlorure d'or, et surtout au moyen du chlorure double d'or et de potassium et au moyen du chlorure double d'or et de sodium, peut donner quelquefois des résultats tout à fait erronés (page 100).

lution redissolve une petite quantité de l'or réduit. Il est bon par suite, avant d'ajouter le sulfate de protoxyde de fer, d'évaporer la dissolution jusqu'à ce que tout l'acide nitrique soit chassé et jusqu'à ce qu'il commence à se dégager du chlore. On ajoute ensuite peu à peu de l'acide chlorhydrique à la liqueur, et on concentre de nouveau en chauffant pendant quelque temps : de cette manière, l'acide nitrique est décomposé et il se produit du chlore. On étend d'eau la dissolution, et on y ajoute une quantité suffisante de sulfate de protoxyde de fer. Lorsqu'on a évaporé la dissolution jusqu'à siccité, on doit, outre l'eau, ajouter encore de l'acide chlorhydrique libre à la masse évaporée. Si, par l'évaporation de la dissolution, il s'était séparé de l'or, même avant l'addition du sulfate de protoxyde de fer, cela ne présente aucun inconvénient : il en est du reste, toujours ainsi lorsqu'on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'il commence à se dégager du chlore et à se produire du protochlorure d'or.

Si la dissolution d'or contient une grande quantité d'acide nitrique et si cependant on ne veut pas l'évaporer, on doit du moins ajouter une quantité plus considérable de sulfate de protoxyde de fer, afin que l'acide nitrique soit ainsi décomposé.

On peut aussi opérer la réduction de l'or en ajoutant à la dissolution qui le contient, une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure. Cette méthode, par laquelle on sépare l'or à l'état de protoxyde d'or, n'est cependant pas aussi bonne que celle que nous venons d'indiquer. La dissolution ne doit pas, dans ce cas, contenir une trop grande quantité d'acide nitrique, et le précipité produit doit être calciné fortement, afin que tout le mercure qu'il pourrait contenir en soit chassé.

Dans un très grand nombre de cas, on peut se servir avec avantage de l'acide oxalique ou des oxalates pour opérer la réduction de l'or. Si l'on emploie une dissolution d'acide oxalique pur, la réduction est un peu lente, mais elle est complète. On doit faire digérer à chaud la dissolution d'or avec l'acide oxalique et maintenir le tout en contact pendant assez longtemps, environ quarante-huit heures. La réduction de l'or est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique; aussi doit-on faire attention à ce qu'aucune portion de la liqueur ne puisse se perdre par projection.

La réduction de l'or d'une dissolution de sesquichlorure d'or s'opère bien plus rapidement au moyen des dissolutions des oxalates alcalins qu'au moyen de l'acide oxalique libre, et au moyen de l'oxalate neutre de potasse bien mieux qu'au moyen de l'oxalate acide de potasse. Mais la réduction de l'or devient surtout très difficile et est considérablement ralentie, lorsque la dissolution contient en même temps de l'acide chlorhydrique. S'il y a dans la dissolution une grande quantité d'acide chlorhydrique libre et si la dissolution est très concentrée, l'acide oxalique pourrait ne pas y déterminer la réduction de l'or, même lorsqu'on ferait bouillir le tout pendant quelque temps; la réduction n'a lieu que par l'addition d'une grande quantité d'eau; mais même alors la réduction de l'or ne s'opère que par une ébullition prolongée. D'autres acides, comme l'acide sulfu-

rique et l'acide phosphorique, n'exercent pas une action analogue à celle de l'acide chlorhydrique : en effet, même en présence de quantités assez considérables de ces acides, la réduction de l'or par l'acide oxalique s'opère dans des dissolutions concentrées, surtout lorsqu'on fait chauffer le tout jusqu'à l'ébullition. Les dissolutions des chlorures alcalins réagissent comme l'acide chlorhydrique libre. La présence d'une quantité considérable de chlorures dans la dissolution met positivement obstacle à la réduction de l'or par l'acide oxalique, et si cette réduction a lieu, ce n'est qu'au bout d'un temps très long et lorsqu'on étend d'eau la dissolution. Dans tous les cas indiqués, c'est l'affinité du sesquichlorure d'or pour les chlorures alcalins et pour l'acide chlorhydrique qui rend difficile la réduction de l'or. Si, du reste, on ajoute à la dissolution une quantité d'eau suffisante, on peut, avec l'aide de la chaleur ou par un contact prolongé, finir par opérer la précipitation complète de l'or. Plus la réduction de l'or contenu dans une dissolution est lente, et plus, par suite, l'or s'y dépose lentement, plus l'or tend à se séparer sous forme de lamelles fines, de couleur jaune, dont une petite quantité adhère fortement aux parois du vase et ne peut plus en être séparée que difficilement par des moyens mécaniques. Plus l'or se sépare rapidement de la dissolution, plus est grande sa tendance à se séparer sous forme de poudre brune. Lorsque l'or adhère fortement aux parois du vase, on est souvent forcé de le redissoudre au moyen d'une petite quantité d'eau régale, et de le précipiter de nouveau de la dissolution.

Lorsque, au lieu d'acide oxalique libre, on veut se servir d'un oxalate pour opérer la réduction de l'or, on ne peut employer qu'un oxalate dont la base puisse former avec l'acide chlorhydrique un chlorure soluble dans l'eau et puisse aussi donner avec l'acide nitrique, lorsqu'il y en a, une combinaison soluble dans l'eau. La dissolution peut bien contenir un peu d'acide chlorhydrique libre, mais elle ne peut pas en contenir trop, parce que la réduction de l'or deviendrait alors très difficile et ne pourrait avoir lieu que par l'addition d'une grande quantité d'eau et avec l'aide de la chaleur. Si l'oxalate est soluble dans l'eau, ainsi que cela a lieu pour les oxalates alcalins, il vaut mieux ne pas ajouter d'acide chlorhydrique libre à la dissolution de sesquichlorure d'or : lorsqu'on emploie les oxalates alcalins neutres, la réduction de l'or commence déjà à s'opérer à la température ordinaire au bout de quelques instants. On peut, sans qu'il soit nécessaire de chauffer, recueillir au bout de quelques heures sur un filtre l'or réduit. Si l'oxalate est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique, on doit se servir de cet acide pour opérer la dissolution ; mais, dans ce cas, on doit éviter d'ajouter un excès d'acide, étendre le tout d'une grande quantité d'eau et faire bouillir pendant quelque temps.

Si la dissolution contient une grande quantité d'acide nitrique, il peut arriver, comme pour la réduction au moyen du sulfate de protoxyde de fer, que l'eau régale contenue dans la dissolution redissolve une petite quantité

d'or réduit; on doit, par suite, chasser alors l'acide nitrique de la manière qui a été décrite précédemment.

L'or peut encore être précipité par un grand nombre d'autres substances, et notamment par un grand nombre de substances organiques; mais ce sont les substances que nous avons indiquées qui paraissent mériter la préférence. En présence d'un excès de potasse, presque toutes les substances organiques précipitent l'or de ses dissolutions à l'état de protoxyde de couleur noire, qui peut, par la calcination, être facilement transformé en or métallique.

Lorsque, dans une dissolution, il n'existe que de l'or, et lorsqu'il ne s'y trouve aucun autre métal ni aucune autre substance fixe, on peut évaporer cette dissolution jusqu'à siccité et calciner dans un creuset de porcelaine la masse desséchée; le résidu de la calcination est uniquement de l'or métallique. Cependant l'or que l'on obtient ainsi, s'étale souvent sur toute la paroi intérieure du vase, et adhère à cette paroi si fortement, qu'il ne peut plus en être détaché que difficilement; sa détermination présente, par suite, plus de difficultés que lorsque sa séparation a eu lieu au moyen d'une substance réductrice.

SÉPARATION DE L'OR ET DU SESQUIOXYDE D'OR, DES AUTRES MÉTAUX ET DE LEURS OXYDES, Y COMPRIS LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX ET LES MÉTAUX ALCALINS.

La séparation de l'or peut être effectuée par différentes méthodes. Si l'or se trouve dans la dissolution à l'état de sesquichlorure (à l'état de sesquioxyde, l'or est insoluble dans la plupart des oxacides), on peut le séparer d'un très grand nombre de métaux en additionnant la liqueur d'une quantité convenable d'acide chlorhydrique, et en y précipitant l'or au moyen d'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer; on peut aussi précipiter l'or au moyen de l'acide oxalique; mais il faut, dans ce cas, avoir soin de n'ajouter qu'une petite quantité d'acide chlorhydrique, dont un excès serait nuisible. On doit en outre étendre le tout d'une grande quantité d'eau. La plupart des oxydes métalliques dont les métaux ont une grande affinité pour l'oxygène, ne sont pas précipités par ces réactifs. Dans la plupart des cas, on doit préférer l'emploi de l'acide oxalique pour séparer ainsi l'or des autres métaux, parce que, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'or réduit, la détermination des autres métaux est plus difficile lorsque cette liqueur tient en dissolution de grandes quantités de fer qu'il faut d'abord séparer.

Lorsque, dans une dissolution, on a séparé l'or des autres métaux au moyen de l'acide oxalique, on ne doit pas négliger, après la réduction de l'or, d'ajouter encore de l'acide chlorhydrique. En effet, un très grand nombre de métaux forment avec l'acide oxalique des combinaisons insolubles ou peu solubles dans l'eau, qui cependant sont solubles dans une quantité suffisamment grande d'acide chlorhydrique. Pour ce qui regarde les raisons pour lesquelles on ne doit pas ajouter d'acide chlorhydrique

avant la réduction de l'or, elles ont été développées précédemment (page 370) lorsqu'il a été question de la réduction de l'or au moyen de l'acide oxalique.

Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'or réduit, on détermine les substances qui étaient associées avec l'or ou avec l'oxyde d'or, en se servant des méthodes qui ont été décrites précédemment. On peut de cette manière séparer l'or du cuivre, de l'uranium, du bismuth, du cadmium, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse ou de leurs oxydes, ainsi que des oxydes terreux et des oxydes alcalins. On ne peut pas employer cette méthode pour séparer l'or de l'argent, ni pour séparer l'or du plomb lorsque ce dernier est en grande quantité : en effet, les chlorures de ces deux métaux sont ou insolubles ou très peu solubles. On ne doit pas conseiller non plus de séparer, dans une dissolution, l'or du platine au moyen de l'acide oxalique, bien que le platine ne soit pas réduit, comme l'or à l'état métallique, par l'action de l'acide oxalique.

L'or peut être précipité complètement par le gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution acide étendue. Si l'on fait passer le courant de gaz dans la dissolution d'or maintenue chaude, le soufre du sulfure d'or s'oxyde partiellement et se transforme en acide sulfurique, tandis que l'or se sépare à l'état métallique; mais il ne se dissout pas d'or lorsque, outre l'acide chlorhydrique, la dissolution ne contient pas aussi de l'acide nitrique. Dans tous les cas, l'or est complètement précipité de la dissolution lorsqu'elle contient un excès d'hydrogène sulfuré. Après avoir lavé le sulfure d'or ainsi obtenu et en avoir opéré la dessiccation, on le calcine dans un creuset de porcelaine ou de platine; par la calcination, le soufre se volatilise, et il reste comme résidu de l'or dont on détermine le poids. On peut de cette manière séparer l'or du nickel, du cobalt, du zinc, du fer, du manganèse, des oxydes terreux et des oxydes alcalins.

Comme l'or ne se dissout pas dans un acide, quelque énergique qu'il soit, lorsqu'il est seul en présence de ce métal, on peut se servir d'acide nitrique pur étendu, et, dans quelques cas, d'acide chlorhydrique pour séparer, dans les alliages, l'or des autres métaux : en effet, la plupart de ces métaux sont solubles dans l'acide nitrique, et quelques-uns sont également solubles dans l'acide chlorhydrique. On doit, pour opérer cette dissolution, traiter à la température de l'ébullition l'alliage par un acide nitrique qui ne soit pas trop concentré, parce que, en présence de l'acide nitreux qui se produirait, il pourrait se dissoudre une très petite quantité d'or.

On doit cependant observer ici qu'il y a des métaux, comme l'argent et le plomb, qui, seuls ou bien alliés à d'autres métaux, se dissolvent avec facilité dans l'acide nitrique, mais qui, alliés à l'or, ne sont attaqués que difficilement par le même acide, lorsqu'ils se trouvent associés avec une quantité considérable de ce métal et lorsqu'ils ne sont pas en lames minces. Lorsque, par suite, on doit analyser un alliage qui contient de l'or et lorsque cet alliage ne contient pas une grande quantité d'argent ou de plomb, il vaut mieux le dissoudre dans l'eau régale, séparer de la dissolution

l'acide nitrique, ou bien au moyen de l'acide chlorhydrique ou bien par évaporation, et précipiter ensuite l'or, en employant de préférence, dans ce cas, l'acide oxalique, par les motifs qui ont été indiqués précédemment.

Lorsqu'on veut séparer l'or contenu dans l'alliage, on doit préférer à l'emploi de l'acide nitrique le traitement par l'acide sulfurique concentré, ou la fusion avec le bisulfate de potasse, en opérant comme cela a été indiqué pour la séparation du platine et de l'argent (page 348).

Séparation de l'or et du platine.

L'or et le platine ne peuvent être séparés qu'en concentrant leur dissolution dans l'eau régale, en y ajoutant de l'alcool et en additionnant le tout d'une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium ou de chlorure de potassium. Le platine se précipite ainsi à l'état de chlorure double de platine et d'ammonium, ou de chlorure double de platine et de potassium, tandis que la combinaison double correspondante de l'or reste dissoute dans l'alcool, sans subir aucune réduction. On lave le sel double platinique précipité, avec de l'alcool auquel on a ajouté une petite quantité d'une dissolution concentrée de chlorure d'ammonium ou de chlorure de potassium, et on détermine dans ce sel la quantité de platine par la méthode qui a été expliquée page 346. On évapore à une température peu élevée la liqueur filtrée pour en chasser la plus grande partie de l'alcool, et on y précipite l'or au moyen d'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, ou au moyen de l'acide oxalique. — On peut aussi précipiter le platine au moyen d'une dissolution aqueuse de chlorure d'ammonium ou de chlorure de potassium que l'on a préalablement additionnée de chlorure d'ammonium ou de chlorure de potassium en poudre (page 347); mais alors la précipitation de l'or sera plus difficile.

Une deuxième méthode par laquelle on peut séparer l'or du platine, consiste à dissoudre l'alliage dans l'eau régale, et à traiter la dissolution par une dissolution de protochlorure de fer récemment préparée : l'or se sépare ainsi à l'état métallique, tandis que le platine dont l'état n'est pas modifié reste en totalité dans la dissolution. On laisse reposer le tout pendant douze heures; on recueille l'or sur un filtre et on opère le lavage. On concentre la liqueur filtrée en l'évaporant à une température très peu élevée, afin qu'il ne s'en sépare pas de sel basique de sesquioxyde de fer; on y ajoute une dissolution concentrée de chlorure de potassium et une quantité convenable d'alcool. On recueille sur un filtre le sel de platine précipité, et on le lave avec soin au moyen d'alcool auquel on a ajouté une dissolution de chlorure de potassium, afin de le séparer de toute trace de bichlorure de fer et de protochlorure de fer. Cela est absolument nécessaire : en effet, lorsque le sel de platine contient encore un peu de sel de fer et lorsqu'on en opère la réduction au moyen d'un courant de gaz hydrogène, le platine réduit contient du fer, dont il ne peut être séparé que par la fusion avec le

bisulfate de potasse (page 349), mais dont il ne peut pas être séparé par l'action des acides.

Les résultats que l'on obtient en séparant l'or et le platine par cette méthode, sont du reste très exacts.

Les deux méthodes que nous venons d'indiquer, pour la séparation de l'or et du platine, doivent incontestablement être préférées à la méthode dans laquelle on fait fondre l'alliage des deux métaux avec trois fois son poids d'argent, et on traite par l'acide nitrique l'alliage préalablement passé au laminoir. Lorsqu'il est associé à l'or et à l'argent, le platine se dissout avec l'argent dans l'acide nitrique, surtout lorsqu'il n'est qu'en petite quantité, ainsi que cela sera indiqué plus loin. Si le platine contient en même temps de petites quantités de rhodium et d'iridium, ces derniers ne se dissolvent pas.

On a déjà fait observer page 365 que, d'après *Deville*, on peut, au moyen du mercure bouillant, extraire l'or des minerais de platine qui paraissent en contenir toujours, bien que l'or n'y soit qu'en très petite quantité.

Séparation de l'or et du palladium.

Dans les alliages de l'or et du palladium que l'on rencontre dans la nature, les deux métaux peuvent être dissociés par la fusion avec le bisulfate de potasse. On doit employer six à huit fois autant de sel que d'alliage, et, après avoir maintenu le tout pendant quelque temps en fusion, on peut ajouter à la masse fondue une petite quantité d'acide sulfurique concentré et faire fondre de nouveau. La masse fondue contient du protoxyde de palladium; on la traite par l'eau, qui dissout le sulfate de protoxyde de palladium et laisse l'or comme résidu insoluble. Il est utile de faire fondre encore une fois cet or avec du bisulfate de potasse pour voir s'il peut encore se dissoudre ainsi une petite quantité de palladium. Dans la dissolution aqueuse qui contient le protoxyde de palladium, on précipite d'abord l'oxyde d'argent qui peut y être dissous, au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent (tous les alliages naturels d'or et de palladium contiennent de l'argent, bien qu'en très petite quantité seulement), et on sépare le protoxyde de palladium au moyen du cyanure de mercure (page 313). L'or qui est resté insoluble, est dissous dans l'eau régale, et précipité de la dissolution au moyen du sulfate de protoxyde de fer. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'or, il peut encore se trouver de petites quantités des métaux de la mine de platine qui ne sont pas oxydés ni dissous par la fusion avec le bisulfate de potasse.

Séparation de l'or et de l'iridium.

L'iridium se trouve en petite quantité dans l'or de la Californie. Comme il n'y est pas allié à l'or, on peut le séparer en dissolvant l'or dans l'eau régale : l'iridium reste comme résidu.

Séparation de l'or et de l'argent.

La séparation de l'or et de l'argent, qui est très importante au point de vue technique, peut être effectuée de différentes manières. La méthode la plus ordinaire consiste à faire fondre, avec une quantité d'argent pur dont le poids a été exactement déterminé, l'alliage des deux métaux dont on a déterminé approximativement le rapport des parties constituantes au moyen de l'essai au touchau. La somme de la quantité d'argent contenue dans l'alliage et de la quantité d'argent ajoutée doit constituer dans la masse fondue un poids égal à deux fois et demie ou trois fois le poids de l'or. La fusion de la masse doit être opérée dans une coupelle placée dans le moufle d'un fourneau d'essai; mais comme la chaleur du fourneau d'essai n'est pas suffisante pour faire fondre ensemble l'or et l'argent, on ajoute un poids triple ou quadruple de plomb pur. On coupe le plomb, en employant pour cela une température aussi peu élevée que possible, afin qu'une quantité d'or aussi petite que possible soit absorbée par la masse de la coupelle en même temps que l'oxyde de plomb produit. L'alliage d'or et d'argent est ensuite aplati en une lame mince que l'on roule sur elle-même en spirale de manière à en former un cornet. On recuit ce cornet, on le pèse et on le traite dans un matras par de l'acide nitrique d'une pesanteur spécifique de 1,20, avec lequel on le fait bouillir. L'argent seul se dissout, tandis que l'or reste insoluble. Lorsque l'acide ne dissout plus rien, on décante; on verse sur le résidu de l'acide nitrique pur, plus concentré, d'une pesanteur spécifique de 1,30; on fait bouillir, on décante l'acide, on lave à plusieurs reprises le résidu avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus de précipité de chlorure d'argent par l'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. L'or qui reste comme résidu, et qui, après l'opération, présente la forme de cornet qu'affectait l'alliage avant le traitement par l'acide nitrique, est calciné avec précaution, afin de lui donner de la solidité; on en détermine ensuite le poids: la proportion d'argent est donnée par la perte.

Dans les essais de ce genre, il est nécessaire que la quantité d'alliage employée soit très peu considérable. On ne doit pas, pour une analyse, employer plus d'un demi-gramme d'alliage environ, parce que, pour des quantités plus considérables, on obtiendrait un résultat moins exact.

Cette méthode de séparation de l'or, que l'on appelle séparation par inquantation, n'est employée que lorsque, dans la substance à analyser, la quantité d'or est considérable par rapport à celle de l'argent, parce que, dans ce cas-là seulement, l'argent ne peut pas être séparé simplement de l'or par l'action de l'acide nitrique. Mais si, dans l'alliage à analyser, la proportion de l'or est peu considérable et si elle ne s'élève qu'au tiers ou au quart de la quantité d'argent, on peut, sans ajouter de l'argent, aplatir l'alliage en une lame mince et le traiter tout de suite par l'acide nitrique pur de la manière qui a été indiquée.

La séparation par inquantation ne donne du reste pas des résultats complètement exacts. La quantité d'argent ajoutée doit toujours être assez faible pour que l'or qui reste comme résidu après l'action de l'acide nitrique puisse conserver la forme de cornet, et on admettra sans difficulté que, tant qu'il en est ainsi, l'or doit retenir une petite quantité d'argent, qui cependant est peu considérable. L'or obtenu ainsi n'est pur que lorsqu'on l'a préalablement allié avec une quantité d'argent assez grande pour que, après le traitement par l'acide nitrique, il reste à l'état de poudre. Il faut, pour que cela arrive, qu'il y ait 7 à 8 parties d'argent environ pour une partie d'or. Mais ce mode d'opérer ne serait plus alors praticable en industrie.

Dans des analyses scientifiques, il vaut mieux opérer dans leur alliage la détermination de l'or et de l'argent d'une autre manière. Si la quantité d'argent contenue dans un alliage de ce genre est très faible et si elle ne s'élève pas à plus de 15 pour 100 environ, on doit réduire l'alliage en lame, et, après l'avoir pesé, le faire digérer pendant quelque temps à chaud avec de l'eau régale. L'or se dissout ainsi complètement, tandis que l'argent est transformé en chlorure d'argent. Une petite partie de ce chlorure d'argent se dissout d'abord dans l'acide concentré; mais si l'on étend d'une quantité convenable d'eau, ce chlorure d'argent se sépare complètement. Le chlorure d'argent qui ne se dissout pas, conserve la forme que présentait l'alliage avant l'analyse. On le divise avec soin au moyen d'un tube de verre; on étend la liqueur d'une grande quantité d'eau, on chauffe, et lorsque le chlorure d'argent s'est complètement déposé, on le recueille sur un filtre et on en détermine le poids. Pour séparer de la liqueur filtrée l'or qui y est dissous, ou bien on le précipite au moyen d'un sel de protoxyde de fer, ou bien, après avoir évaporé cette liqueur jusqu'à ce que l'acide nitrique en soit chassé, on précipite l'or par l'acide oxalique, et, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'or réduit, on détermine encore les oxydes qui y sont dissous et dont les métaux étaient contenus, en même temps que l'or et l'argent, dans l'alliage à analyser. Ordinairement, les seuls métaux dont les oxydes se trouvent ainsi dissous, sont le cuivre et le fer, que l'on rencontre en petites quantités dans les analyses des alliages naturels.

Cette méthode ne peut cependant pas être avantageusement employée lorsque, dans un alliage à analyser, la quantité d'argent est considérable, c'est-à-dire lorsqu'elle s'élève à plus de 15 pour 100 environ. Si, après avoir réduit un alliage de ce genre en lames même très minces, on le traite par l'eau régale, le chlorure d'argent qui se produit enveloppe la portion d'alliage non attaquée si complètement, qu'il la préserve entièrement de toute action ultérieure de l'acide. Dans les cas de ce genre, on doit, au lieu d'eau régale, employer l'acide nitrique pur; mais pour que l'emploi de cet acide puisse donner de bons résultats, il faut que, dans l'alliage à analyser, la quantité d'argent soit très considérable et s'élève à environ 70 à 80 pour 100, et que la quantité d'or, au contraire, soit très

petite. Lorsqu'il en est ainsi, on réduit l'alliage en laine, sans façonner la laine en cornet; on pèse, on fait chauffer avec de l'acide nitrique, et on cherche à diviser avec une baguette de verre l'or qui reste comme résidu, de manière à l'obtenir en poudre, afin d'être sûr que tout l'argent a bien été dissous par l'acide nitrique, tandis que, dans les essais qui ont été décrits antérieurement et qui ont seulement un but industriel, on cherche à conserver l'or en cornet, afin d'en opérer plus rapidement la pesée. On fait bouillir de nouveau avec de l'acide nitrique l'or qui est resté insoluble; on le recueille sur un filtre, on le lave bien, on le dessèche, on le calcine et on en détermine le poids. Il est très convenable de dissoudre ensuite dans l'eau régale l'or obtenu, pour voir si, en étendant d'eau la dissolution, on n'obtient pas de chlorure d'argent, et si, par suite, l'or est entièrement exempt de toute trace d'argent. C'est ce qui a spécialement lieu lorsque l'or n'a pas pu être obtenu en poudre.

La liqueur, filtrée et séparée ainsi de l'or qui ne s'est pas dissous, est additionnée d'acide chlorhydrique qui y détermine la précipitation de l'argent à l'état de chlorure d'argent; on peut ensuite, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du chlorure d'argent, déterminer les oxydes qui y sont dissous, et dont les métaux entraînent dans la composition de l'alliage à analyser.—Mais si, en effectuant la dissolution de l'or dans l'eau régale, on s'est assuré qu'elle contient encore de l'argent, on peut la mélanger avec la liqueur dont on a séparé l'or par filtration, et opérer entièrement comme dans le cas où l'alliage a été traité directement par l'eau régale, conformément à ce qui a été décrit précédemment.

Si cependant un alliage contient plus de 15 pour 100 et moins de 80 à 90 pour 100 d'argent, on ne peut, dans des analyses scientifiques exactes, employer ni l'une ni l'autre de ces deux méthodes, qui ne donnent des résultats satisfaisants que pour un but industriel. Dans la méthode de séparation par in quartation, un chimiste inexpérimenté peut arriver à des résultats qui soient quelquefois trop inexacts, même pour l'industrie.

Si cependant on veut analyser un alliage d'or qui contient de 15 à 90 pour 100 environ d'argent, en le faisant fondre avec un poids exactement déterminé d'argent pur, et en traitant par l'acide nitrique pur la masse fondue, on ne peut positivement pas y arriver en faisant fondre l'alliage avec de l'argent dans un petit creuset placé dans un fourneau à moufle: en effet, souvent, de très petites quantités de la masse fondue s'attachent aux parois du creuset, et ne peuvent en être séparées complètement qu'avec difficulté. On ne peut pas en outre, au moyen de la lime, séparer entièrement l'alliage des petites quantités de la matière du creuset qui y adhèrent, bien que, cependant, il soit nécessaire d'employer, pour l'analyse, la totalité de la masse fondue: en effet, l'alliage n'a pas, dans toutes ses parties, une composition homogène, mais les deux métaux sont inégalement répandus dans les différentes parties de sa masse dont, par suite, la composition est variable. Si l'on n'ajoute pas du plomb, la fusion ne peut pas être effectuée

convenablement dans une petite coupelle placée dans le moufle d'un fourneau d'essai, parce que la chaleur est insuffisante.

Il vaut mieux, par suite, employer un métal plus fusible que l'argent, pour y dissoudre l'alliage par fusion, afin de pouvoir le traiter ensuite par l'acide nitrique seul. Le métal qui convient le mieux pour cela, est le plomb pur que l'on peut obtenir en traitant à la température rouge l'acétate de plomb du commerce par une petite quantité de charbon. Lorsque, d'après les expériences de *G. Rose*, on fait fondre, dans un petit creuset placé au-dessus d'une lampe, trois parties de ce plomb avec une partie de l'alliage d'or et d'argent, on obtient un alliage qui, sans avoir besoin d'être laminé, peut être complètement dissous par l'acide nitrique pur. On fait digérer cet alliage avec l'acide nitrique jusqu'à ce qu'il ne reste plus pour résidu que de l'or pur qui, pour plus de sûreté, doit être dissous encore dans l'eau régale, afin de pouvoir, en essayant la dissolution, reconnaître si l'or était complètement exempt d'argent. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'or, on précipite l'argent à l'état de chlorure d'argent. Si l'on opère cette précipitation au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, il peut arriver que, lorsque la dissolution n'est pas très étendue, il se précipite, en même temps que le chlorure d'argent, une certaine quantité de chlorure de plomb dont on ne puisse le séparer complètement qu'avec difficulté au moyen d'un lavage prolongé. Il vaut, par suite, mieux précipiter dans la liqueur l'oxyde d'argent au moyen d'une dissolution de chlorure de plomb.

Si, par l'action de l'eau régale sur l'or qui était resté comme résidu insoluble, il s'est produit une petite quantité de chlorure d'argent, on la recueille sur un filtre, après avoir étendu la dissolution d'une quantité d'eau convenable. Le même filtre pourra être ultérieurement employé pour recueillir le chlorure d'argent provenant de l'action de la dissolution de chlorure de plomb sur la liqueur dont on a séparé par filtration l'or resté insoluble. Comme la dissolution de l'or dans l'eau régale peut contenir une très petite quantité de chlorure de plomb, on doit, dans ce cas, après avoir chassé l'acide nitrique, précipiter l'or, non au moyen de l'acide oxalique, mais au moyen d'une dissolution de protoxyde de fer : et comme on ne doit pas employer dans ce but la dissolution de sulfate de protoxyde de fer parce que l'or réduit pourrait alors contenir du sulfate de plomb, on emploie de préférence une dissolution de protochlorure de fer pour opérer la réduction de l'or.

Lorsqu'on emploie cette méthode, il est difficile de déterminer les petites quantités de cuivre et de fer ou d'autres métaux que peuvent contenir les alliages d'or et d'argent que l'on rencontre dans la nature. Pour déterminer avec exactitude la quantité de ces métaux, il est convenable d'analyser une autre portion de l'alliage par une autre méthode qui ne permet pas de déterminer la quantité d'argent avec la plus grande exactitude, mais qui permet de déterminer les autres parties constituantes avec une exactitude suffisante. On réduit l'alliage en une lame très mince et on en traite un poids déterminé par l'eau régale. Lorsque la portion de l'alliage

qui n'a pas encore été attaquée, s'est recouverte d'une couche de chlorure d'argent si compacte que, même en chauffant fortement, l'acide n'agit plus, on décante la liqueur, on lave avec de l'eau la lame qui reste comme résidu et on dissout au moyen de l'ammoniaque les portions de chlorure d'argent qui y sont adhérentes. On décante la dissolution ammoniacale et on l'ajoute à la dissolution obtenue par l'action de l'eau régale sur l'alliage, ce qui, en rendant acide la dissolution ammoniacale, peut y déterminer la précipitation du chlorure d'argent qui y était dissous : la lame qui reste comme résidu est traitée de nouveau par l'eau régale, puis par l'ammoniaque, et on doit recommencer le traitement jusqu'à ce que l'alliage soit entièrement dissous. On réunit toutes les liqueurs, on les étend d'une quantité convenable d'eau, et, après s'être assuré que la dissolution ainsi obtenue est acide, on recueille sur un filtre le chlorure d'argent. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du chlorure d'argent, on réduit l'or au moyen de l'acide oxalique, et, dans la liqueur séparée de l'or, on détermine les petites quantités des autres métaux qui peuvent y être contenus.

Cette méthode est très compliquée, et c'est par cette raison qu'elle est employée seulement lorsque, dans un alliage, on veut, outre l'or et l'argent, déterminer encore d'autres métaux. Par suite de la présence du chlorure d'ammonium et du nitrate d'ammoniaque qui se produisent par le mélange des liqueurs, le chlorure d'argent ne peut pas être complètement séparé, et il faut, pour déterminer l'argent, faire fondre une autre portion de l'alliage avec du plomb, et traiter par l'acide nitrique la masse fondue, conformément à la méthode décrite précédemment.

Une autre méthode de séparation de l'or et de l'argent qui a l'avantage d'opérer, dans tous les cas, la séparation dans le rapport même dans lequel les deux métaux sont alliés, est celle qui est basée sur l'emploi de l'acide sulfurique. L'alliage, réduit en une lame mince, est chauffé, de préférence dans une capsule de platine spacieuse, avec un excès d'acide sulfurique concentré pur jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz et jusqu'à ce que l'acide commence à se volatiliser sous forme de fumées épaisses. Si, après avoir laissé refroidir la dissolution acide, on l'étend d'eau, la plus grande partie du sulfate d'argent dissous se sépare : on doit redissoudre ce sulfate d'argent, en ajoutant une quantité convenable d'eau chaude. Après avoir décanté la liqueur, on traite encore une fois le résidu insoluble d'or métallique par l'acide sulfurique, afin de dissoudre l'argent qu'il aurait pu retenir, et on lave cet or avec de l'eau chaude jusqu'à ce que cette eau de lavage ne soit plus troublée par une addition d'acide chlorhydrique. On précipite ensuite dans la dissolution tout l'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent, et, après avoir lavé l'or avec soin, on le calcine et on en détermine le poids. Si l'on dissout cet or dans l'eau régale et si l'on étend d'eau la dissolution, il se sépare encore quelquefois une trace de chlorure d'argent dont on détermine le poids.

Par la fusion avec le bisulfate de potasse dans un creuset de platine spacieux, on peut, encore plus sûrement qu'au moyen de l'acide sulfurique, opérer la séparation quantitative de l'or et de l'argent. Cependant, surtout lorsque la quantité d'argent est très considérable, il est bon de faire fondre une seconde fois le résidu avec du bisulfate de potasse pour séparer plus sûrement tout l'argent de l'or qui reste comme résidu insoluble. Au lieu d'ajouter une nouvelle quantité de bisulfate de potasse, on peut très bien ajouter de l'acide sulfurique concentré à la masse fondue, évaporer et faire fondre.

Séparation de l'or, de l'argent et du platine.

La méthode qui donne, pour la séparation de l'or, de l'argent et du platine, les résultats les plus certains, consiste à traiter l'alliage par l'acide sulfurique concentré dans une capsule spacieuse, ou bien à le faire fondre avec du bisulfate de potasse, conformément à ce qui a été indiqué pour la séparation de l'argent et du platine (page 348), ainsi que pour la séparation de l'or et du platine (page 380). On détermine l'argent dissous à l'état de chlorure d'argent. L'or et le platine qui sont restés comme résidu insoluble, sont dissous dans l'eau régale et donnent ainsi une dissolution qui, étendue d'eau, peut laisser déposer une trace de chlorure d'argent. Dans la dissolution, on sépare l'or du platine par une des deux méthodes qui ont été décrites précédemment (page 374).

Lorsqu'il est allié en même temps à l'or et à l'argent, le platine se comporte d'une manière remarquable qui diffère sous quelques rapports de la manière dont il se comporte lorsqu'il est allié seulement avec l'argent. Si on traite par l'acide nitrique concentré pur un alliage des trois métaux ensemble, et si la quantité de l'or et du platine n'est pas très considérable par rapport à celle de l'argent, tout le platine se dissout avec l'argent dans l'acide nitrique, tandis que l'or seul reste comme résidu insoluble. On n'a pas encore déterminé par l'expérience la valeur de la quantité de platine qui doit être contenue dans l'alliage pour que le platine puisse être dissous par l'acide nitrique : elle ne paraît pas cependant s'élever à plus de 10 pour 100. La dissolution a, du reste, la couleur jaune particulière aux dissolutions de bioxyde de platine. On a proposé d'utiliser la propriété que possède le platine lorsqu'il est ainsi allié à l'or et à l'argent, de se dissoudre dans l'acide nitrique, pour opérer la séparation du platine et de l'or, ainsi que cela a déjà été indiqué page 375. Pour y arriver, on fait fondre l'or platinifère avec une grande quantité d'argent afin de dissoudre en même temps l'argent et le platine dans l'acide nitrique et de les séparer ainsi de l'or qui reste comme résidu insoluble.

La méthode par laquelle on opère le plus rapidement l'analyse d'un alliage des trois métaux, pourrait bien être la suivante : On traite une portion de l'alliage par l'acide sulfurique concentré qui dissout l'argent et laisse un résidu insoluble qui représente la somme des quantités

d'or et de platine qui se trouvaient dans l'alliage : en retranchant cette somme du poids de la portion de l'alliage soumise à l'analyse, on obtient l'argent. On fait bouillir une autre portion de l'alliage avec de l'acide nitrique pur concentré, et on obtient ainsi un résidu insoluble qui contient seulement l'or dont on détermine la quantité : on déduit ensuite la somme des quantités de platine et d'argent par différence.

Mais on ne peut analyser de cette manière que les alliages qui contiennent une grande quantité d'argent et une très petite quantité seulement d'or et de platine.

Lorsque, dans une dissolution nitrique qui contient du platine et de l'argent, on précipite ce dernier au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent, on obtient, après le lavage, un chlorure d'argent qui contient du platine et qui est de couleur jaunâtre. Si, par suite, on voulait déterminer de cette manière la quantité de l'argent, on obtiendrait un excès d'argent assez considérable. On peut cependant obtenir le chlorure d'argent complètement pur et d'une couleur entièrement blanche, pourvu que l'on ait soin, après la précipitation, de décanter la liqueur platinique qui surnage le chlorure d'argent et de faire digérer pendant quelque temps ce chlorure d'argent avec de l'acide chlorhydrique concentré. L'acide enlève le platine et se colore en jaune. On décante l'acide pour le séparer du chlorure d'argent et on ajoute une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, en recommençant, jusqu'à ce que cet acide ne se colore plus et jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit devenu entièrement blanc. Lorsqu'il en est ainsi, on étend l'acide chlorhydrique d'une quantité d'eau suffisante et on recueille sur un filtre tout le chlorure d'argent : c'est seulement en opérant ainsi que l'on obtient le chlorure d'argent assez pur pour pouvoir en déduire le poids de l'argent.

Séparation de l'or et du cuivre.

Lorsque, dans la détermination de l'or contenu dans un alliage d'or et de cuivre, on a un but plutôt industriel que scientifique, on opère cette détermination en faisant fondre un poids déterminé de l'alliage avec trois ou quatre fois autant de plomb pur dans une coupelle placée dans le moule d'un fourneau d'essai et en chauffant le tout jusqu'à la séparation du plomb. On détermine le poids de l'or qui reste comme résidu et on déduit par différence la quantité de cuivre contenue dans l'alliage. (On détermine d'une manière analogue par la coupellation la quantité des autres métaux qui peuvent être mélangés à l'or et qui n'appartiennent pas à la catégorie des métaux nobles.)

Pour analyser certains alliages qui contiennent, non-seulement de l'or et du cuivre, mais aussi de l'argent, et dont l'analyse est plus fréquemment nécessaire à l'industrie que celle des alliages d'or et de cuivre, on détermine d'abord approximativement, au moyen de la pierre de touche, la proportion d'or qui y est contenue, puis on y ajoute un poids exactement

déterminé d'argent pur qui soit suffisant pour que la quantité d'argent ajoutée forme, avec la quantité d'argent qui existait dans l'alliage, un total s'élevant à trois ou quatre fois environ le poids de l'or. On additionne le tout d'une quantité triple ou quadruple de plomb pur et on fait fondre le tout dans une coupelle placée dans le moufle d'un fourneau d'essai, en ayant soin de maintenir en fusion jusqu'à ce que le plomb soit chassé. Lorsque le cuivre et le plomb se sont complètement oxydés et lorsque leurs oxydes ont pénétré dans la coupelle, on pèse l'alliage d'or et d'argent qui reste comme résidu, et on obtient par différence la quantité de cuivre. On sépare l'or et l'argent au moyen de l'acide nitrique par la méthode qui a été indiquée page 376; on détermine le poids de l'or, et, après avoir retranché l'argent ajouté, on déduit par différence le poids de l'argent que contenait l'alliage à analyser.

Comme cette méthode donne des résultats qui ne sont pas très exacts et qui ne sont suffisants que pour les besoins de l'industrie, elle ne doit guère être employée dans des recherches scientifiques. Lorsqu'on veut effectuer à ce dernier point de vue la séparation de l'or et du cuivre et celle de l'argent et du cuivre, on opère comme il a été indiqué précédemment page 377 et page 380.

XXXVII. — ÉTAIN.

DOSAGE DE L'ÉTAIN ET DES OXYDES DE L'ÉTAIN.

Dans une dissolution qui ne contient pas de substance fixe, on ne peut que rarement obtenir la totalité de l'étain à l'état de bioxyde d'étain en évaporant la dissolution jusqu'à siccité et en calcinant au contact de l'air le résidu de la calcination. Lorsqu'on concentre par évaporation une dissolution qui contient de l'acide chlorhydrique et dans laquelle le bioxyde d'étain existe à l'état de bioxyde d'étain *a*, la plus grande partie du bioxyde d'étain se volatilise avec les vapeurs d'eau à l'état de bichlorure d'étain : une addition d'acide sulfurique et d'acide nitrique n'empêche pas la volatilisation du bioxyde d'étain. Lorsque le bioxyde d'étain existe dans une dissolution seulement à l'état de bioxyde d'étain *b*, et surtout lorsqu'on a ajouté de l'acide sulfurique à cette dissolution, mais seulement lorsqu'il en est ainsi, le chlore se volatilise à l'état d'acide chlorhydrique et la totalité de l'étain reste comme résidu à l'état de bioxyde d'étain dont on peut séparer tout l'acide sulfurique par la calcination. Si, cependant, on ajoute de l'acide nitrique à la dissolution chlorhydrique de l'oxyde *b*, il se produit du bichlorure d'étain, et la quantité de bichlorure d'étain qui se produit et se volatilise pendant l'évaporation, est proportionnelle à la quantité d'acide nitrique qui a été ajoutée : la volatilisation du bichlorure d'étain n'a cependant

surtout lieu que dans les cas où la dissolution est devenue très concentrée.

Du reste, les combinaisons de l'étain qui ne contiennent aucune substance fixe ou autre qui, en s'unissant à l'étain, puisse former une combinaison qui se volatilise par l'action de la chaleur, peuvent être transformées en bioxyde d'étain par la calcination au contact de l'air. Cette observation s'applique spécialement aux combinaisons du soufre et de l'étain, ainsi qu'il sera indiqué plus loin.

Lorsque l'étain est à l'état métallique ou à l'état d'alliage, on en opère ordinairement le dosage en le chauffant avec de l'acide nitrique et en le transformant ainsi en bioxyde d'étain que l'on obtient sous une modification sous laquelle il est insoluble dans l'acide nitrique. Mais il est nécessaire d'employer de l'acide nitrique entièrement exempt d'acide chlorhydrique, parce que, sans cela, il pourrait se dissoudre une petite quantité de bioxyde d'étain.

Pour doser l'étain par ce procédé, on doit commencer par réduire la substance à analyser à un état de très grande division. Pour opérer l'oxydation de cette substance, on ne doit pas employer de l'acide nitrique qui soit trop faible, mais on doit se servir de préférence d'un acide nitrique d'une pesanteur spécifique de 1,3. Plus le métal est divisé, plus la réaction est vive : dans cette réaction, il se produit des vapeurs d'acide nitreux de couleur orangée. On doit opérer l'oxydation dans un ballon assez spacieux, pour pouvoir, après que l'on a ajouté peu à peu l'acide et après que la réaction vive a cessé, chauffer le tout jusqu'à ce qu'il ne se produise plus aucune décomposition d'acide nitrique. Si l'on néglige de chauffer, il peut arriver qu'une petite quantité de bioxyde d'étain ne soit pas oxydée ou du moins ne soit pas oxydée complètement et qu'il reste alors en dissolution une certaine quantité de protoxyde d'étain. La dissolution et la matière insoluble ont souvent dans les cas indiqués une couleur jaunâtre. Lorsque tout l'étain est oxydé, on verse le contenu du ballon dans une capsule de porcelaine et on évapore le tout jusqu'à ce que l'acide nitrique soit presque entièrement chassé : on ajoute ensuite une petite quantité d'eau, on transporte le bioxyde d'étain sur un filtre et on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage ne rougisse presque plus le papier de tournesol. Si l'on opérât l'oxydation, non dans un ballon, mais dans une capsule de porcelaine, on ne pourrait pas éviter qu'il ne se produise une perte déterminée par les soubresauts que la réaction vive exercée par l'acide nitrique sur l'étain rend impossible à éviter.

Après avoir lavé l'oxyde, on le dessèche, on le calcine et on le pèse. La calcination peut être opérée dans un creuset de platine au contact de l'air : cependant il vaut toujours mieux opérer dans un creuset de porcelaine. Avant d'opérer la calcination, on doit séparer, aussi bien que possible, du filtre le bioxyde d'étain et on opère à part avec soin la combustion, puis l'incinération du filtre : on humecte la cendre au moyen d'une goutte d'acide nitrique et on chauffe jusqu'au rouge. Cela est aussi nécessaire pour les précipités qui contiennent du bioxyde d'étain que pour les préci-

pités qui contiennent de l'oxyde de plomb. En effet, l'oxyde qui reste adhérent au filtre, est réduit par le charbon du filtre, et l'étain réduit ne peut pas être facilement transformé en bioxyde par la calcination au contact de l'air, tandis que sa transformation en bioxyde s'opère très bien au moyen de l'acide nitrique. La liqueur, filtrée et séparée ainsi du bioxyde d'étain, contient les oxydes des métaux qui étaient alliés à l'étain, lorsque ces métaux sont solubles dans l'acide nitrique.

Lorsque l'étain métallique est, ou mélangé avec de petites quantités d'autres métaux, ou bien allié à d'autres métaux, et lorsqu'on veut opérer l'analyse par la méthode que nous venons d'indiquer, on peut, dans quelques cas, dont il sera fait mention plus loin, être induit en erreur. Si, d'ailleurs, on traite, de cette manière, des combinaisons oxydées, et si on cherche à y séparer le bioxyde d'étain des autres oxydes au moyen de l'acide nitrique, on peut obtenir aussi des résultats erronés : en effet, l'oxyde d'étain forme avec quelques oxydes des combinaisons qui ne se décomposent point par l'action de l'acide nitrique. Nous ferons seulement observer ici que, notamment, une certaine quantité d'acide phosphorique, s'élevant à 5 ou 6 pour 100, peut être retenue par l'oxyde d'étain, sans pouvoir en être séparée par l'acide nitrique.

L'acide sulfurique peut aussi opérer l'oxydation de l'étain et dissoudre l'oxyde d'étain qui s'est formé, et cette propriété peut aussi être utilisée en analyse quantitative. Dans ce but, on traite l'étain (ou l'alliage qui en contient) par de l'acide sulfurique concentré qui est mélangé d'une quantité égale d'eau : on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique et on chauffe jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser abondamment. Si l'on étend d'eau la matière sirupeuse qui se forme ainsi, tout le bioxyde d'étain peut être précipité.

On utilise peu, dans les analyses quantitatives, la solubilité de l'étain dans l'acide chlorhydrique ; mais on se sert de la solubilité de ce métal dans l'eau régale.

La méthode la meilleure et la plus simple pour déterminer dans une dissolution l'étain qui peut y être à l'état de protoxyde, ou à l'état de bioxyde, consiste à le précipiter au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure d'étain et à transformer ce sulfure en bioxyde d'étain : ce mode de détermination peut être employé même lorsqu'on opère sur des dissolutions très étendues. Dans ce cas, les dissolutions, ainsi que nous l'avons déjà observé, ne peuvent pas être concentrées par évaporation sans qu'il se perde de l'étain, ce qui vient de ce qu'elles contiennent ordinairement de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on veut précipiter dans une dissolution l'étain par le gaz hydrogène sulfuré, on doit d'abord avoir soin qu'elle soit acide. Si, cependant, on veut précipiter le bioxyde d'étain au moyen du gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution alcaline qui contient le bioxyde d'étain à l'état de stannate alcalin, il n'est pas nécessaire d'ajouter une quantité d'acide chlorhydrique assez considérable pour que le bioxyde d'étain qui s'est

séparé, se soit complètement redissous : on doit ajouter seulement une quantité d'acide suffisante pour que la dissolution rougisser fortement le papier de tournesol. Dans la liqueur qui peut être ou claire ou laiteuse, on fait passer lentement un courant de gaz hydrogène sulfuré, en continuant jusqu'à ce que la liqueur sente fortement l'odeur de ce gaz. Le sulfure d'étain de couleur jaune qui se produit, se précipite un peu lentement. Le bioxyde d'étain qui a pu se séparer par la sursaturation de la dissolution de stannate alcalin au moyen de l'acide chlorhydrique et qui est resté en suspension dans la liqueur, est également transformé peu à peu par le gaz hydrogène sulfuré en sulfure d'étain de couleur jaune. On ne doit pas filtrer immédiatement après que la précipitation a eu lieu ; mais on doit laisser reposer le tout pendant quelque temps au contact de l'air dans un vase incomplètement fermé, jusqu'à ce que l'on ne puisse presque plus sentir l'odeur d'hydrogène sulfuré.—Si la dissolution contient du protoxyde d'étain, le précipité, formé par l'action de l'hydrogène sulfuré, est brun foncé, et il présente aussi une couleur brune lorsque, outre le protoxyde, la dissolution contient des quantités considérables de bioxyde d'étain. La précipitation du protoxyde d'étain à l'état de sulfure par l'action du gaz hydrogène sulfuré s'opère complètement avec plus de rapidité que celle du bioxyde d'étain dans les mêmes circonstances : en outre, il n'est pas nécessaire, pour recueillir le protosulfure d'étain sur un filtre, d'attendre que la liqueur ait cessé de sentir fortement l'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on a obtenu ainsi le sulfure jaune d'étain, on pourrait le recueillir sur un filtre pesé d'avance, le dessécher et en déterminer le poids pour en déduire la quantité de bioxyde d'étain. Pour voir si le sulfure est mélangé de soufre, on pourrait, après l'avoir pesé, le dissoudre avec l'aide de la chaleur dans l'acide chlorhydrique concentré qui laisserait comme résidu insoluble le soufre qui pourrait être mélangé au sulfure d'étain. Mais il est incomparablement plus simple de griller le sulfure d'étain et de le transformer ainsi en bioxyde d'étain, ce qui ne présente aucune difficulté. — Pour ce qui concerne le sulfure brun d'étain, on ne peut pas déduire de son poids la quantité d'étain : en effet, il arrive très souvent que la dissolution de protoxyde d'étain contient du bioxyde.

Lorsque le sulfure jaune d'étain a été préalablement desséché, il arrive souvent qu'il décrépite lorsqu'on commence à le chauffer, ce qui peut déterminer une perte lorsqu'on n'opère pas avec précaution. Il vaut mieux le calciner avec le filtre, pendant qu'il est encore humide, dans un creuset de porcelaine un peu mince. Pour opérer la calcination, on chauffe le creuset à une température très peu élevée au moyen d'une petite lampe et on l'y maintient pendant très longtemps, afin que la séparation du soufre ait lieu à une température aussi basse que possible. Si, dans le commencement de la calcination, on chauffe fortement et si, surtout, la masse est exposée, pendant cette calcination, à un abondant courant d'air, il se dégage des fumées blanches de bioxyde d'étain. En effet, le sulfure jaune d'étain est tant soit peu volatil à une certaine température : au con-

tact de l'air, ces vapeurs s'oxydent et forment du bioxyde d'étain. On ne doit, par suite, continuer la calcination à une température plus élevée que lorsque, par l'action d'une température plus basse, on ne peut plus observer une odeur bien nette d'acide sulfureux. Il faut, avant de procéder à la calcination, séparer aussi bien que possible du filtre le sulfure d'étain, incinérer à part le filtre, humecter la cendre avec une goutte d'acide nitrique, et chauffer jusqu'au rouge. — Après que le bioxyde d'étain a été fortement calciné, on projette dans le creuset un petit morceau de carbonate d'ammoniaque, et, lorsque le carbonate d'ammoniaque s'est volatilisé, on chauffe fortement au contact de l'air. L'addition du carbonate d'ammoniaque est faite dans le but de chasser les petites quantités d'acide sulfurique qui ont pu se produire. Lorsque, en opérant ainsi, il s'est produit une petite perte de poids, on doit recommencer une deuxième fois et continuer jusqu'à ce que deux calcinations et deux pesées consécutives donnent le même poids.

On grille le sulfure brun d'étain de la même manière que le sulfure jaune. Par le grillage, il se transforme complètement, comme le sulfure jaune, en bioxyde d'étain.

Lorsque, outre le sulfure d'étain, il s'est séparé une grande quantité de soufre, la présence de ce soufre ne présente aucun inconvénient pour le grillage du sulfure. On doit seulement chauffer alors pendant plus longtemps le sulfure à une température peu élevée, afin d'opérer la volatilisation du soufre. On obtient du sulfure d'étain mélangé d'une grande quantité de soufre, lorsqu'on précipite au moyen d'un acide étendu le sulfure d'étain de sa dissolution dans un sulfure alcalin.

Le bioxyde d'étain peut être complètement précipité de ses dissolutions par plusieurs autres précipitants : mais, au point de vue de l'exactitude des résultats, ils viennent tous après le gaz hydrogène sulfuré.

On peut précipiter entièrement par l'ammoniaque le bioxyde d'étain de ses dissolutions. Il faut toutefois avoir soin de ne pas laver le précipité avec de l'eau pure ; en effet, après que le sel ammoniacal aurait été enlevé par des lavages, l'eau pourrait dissoudre le précipité : il vaut donc mieux, pour opérer le lavage, employer une dissolution étendue de chlorure d'ammonium. Mais lorsque, après avoir desséché le bioxyde d'étain contenant une petite quantité de chlorure d'ammonium, on en effectue la calcination, il se perd une petite quantité d'étain qui, par la calcination, se dégage à l'état de bichlorure d'étain. On doit donc séparer le chlorure d'ammonium du bioxyde d'étain par des lavages au moyen d'une dissolution de gaz hydrogène sulfuré qui transforme ce dernier en sulfure d'étain.

L'acide sulfurique, au contraire, est un très bon réactif pour opérer la précipitation du bioxyde d'étain. Si une dissolution contient la modification *b* du bioxyde d'étain, on obtient par l'action de l'acide sulfurique un précipité, même lorsque la dissolution n'est pas très étendue, tandis que la modification *a* ne peut être complètement précipitée par l'acide sulfu-

rique que lorsque la dissolution a été préalablement étendue d'une très grande quantité d'eau. Avant de recueillir le précipité sur un filtre, on doit le laisser reposer pendant quelque temps : on peut alors très bien opérer le lavage au moyen de l'eau pure. Si on recueille le bioxyde d'étain sur un filtre avant d'avoir attendu le temps convenable pour qu'il puisse bien se déposer, les parcelles d'oxyde qui restent en suspension peuvent boucher les pores du filtre, de telle sorte que la liqueur ne puisse plus passer au travers du filtre. Presque aucun autre oxyde, ni aucun autre précipité, ne présentent pour leur filtration des difficultés analogues à celles que l'on rencontre dans la filtration du bioxyde d'étain, lorsqu'on n'a pas eu soin de le laisser se déposer complètement. Lorsqu'une dissolution de bichlorure d'étain ne contient pas d'acide chlorhydrique libre, et lorsqu'on y ajoute d'abord une très grande quantité d'eau, puis de l'acide sulfurique étendu, le bioxyde d'étain qui se précipite ainsi, se dépose rapidement : mais, même alors, il est convenable de décanter la liqueur claire, de filtrer à part cette liqueur et de recueillir seulement ensuite sur le filtre le précipité qui peut alors être facilement lavé. Bien que, cependant, la dissolution de bichlorure d'étain contienne de l'acide chlorhydrique libre, on peut même dans ce cas, après avoir étendu la dissolution d'une grande quantité d'eau, précipiter complètement le bioxyde d'étain au moyen de l'acide sulfurique étendu ; mais le précipité se dépose alors bien plus lentement et il ne faut pas filtrer avant vingt-quatre heures environ. Lorsque le bioxyde d'étain *b* se trouve dans une dissolution, cette dissolution contient ordinairement une grande quantité d'acide chlorhydrique. On doit donc surtout dans ce cas, après avoir étendu d'eau la dissolution et y avoir précipité le bioxyde d'étain par l'acide sulfurique, laisser reposer pendant un temps assez long avant de filtrer, ou bien décanter la liqueur qui surnage le précipité. — Après avoir desséché le précipité, on le calcine, en ayant soin d'y ajouter une petite quantité de carbonate d'ammoniaque, conformément à ce qui a été indiqué pour le bioxyde d'étain obtenu par le grillage du sulfure d'étain.

Cette méthode de précipitation du bioxyde d'étain peut être employée dans un grand nombre de cas avec beaucoup d'avantage, spécialement lorsque le bioxyde d'étain doit être séparé d'autres oxydes qui ne se précipitent point par l'action de l'acide sulfurique. — Au lieu de l'acide sulfurique, on a proposé d'employer une dissolution de sulfate de soude pour opérer la précipitation du bioxyde d'étain (Løwenthal). La précipitation du bioxyde d'étain s'effectue en effet très bien et très complètement au moyen d'une dissolution de sulfate de soude et au moyen des dissolutions des autres sulfates. On a proposé aussi d'opérer la précipitation du bioxyde d'étain au moyen d'autres combinaisons salines, comme le nitrate d'ammoniaque par exemple : mais ces réactifs ne présentent aucun avantage qui doive les faire préférer à l'acide sulfurique étendu ; ce dernier, au contraire, peut être employé dans beaucoup de cas dans lesquels on ne peut pas se servir de sulfate de soude.

Lorsque, dans une dissolution chlorhydrique, on a précipité le bioxyde d'étain au moyen de l'acide sulfurique, on doit avoir soin de laver avec beaucoup d'attention le précipité, afin d'en séparer toute trace d'acide chlorhydrique, parce que, sans cela, il pourrait, par la calcination de ce précipité, se volatiliser un peu de bichlorure d'étain. Si l'on ne doit pas ultérieurement se servir de l'eau de lavage pour y rechercher d'autres substances, on peut l'essayer au moyen du nitrate d'argent pour s'assurer si elle contient encore du chlore.

On peut cependant, dans la précipitation du bioxyde d'étain au moyen de l'acide sulfurique, arriver également à des résultats erronés, lorsque la dissolution contient certaines substances qui peuvent être précipitées en même temps que le bioxyde d'étain par l'acide sulfurique et qui ne peuvent pas être séparées du précipité au moyen de l'acide chlorhydrique. Parmi ces substances, vient se ranger surtout l'acide phosphorique qui peut se combiner en quantités considérables avec le bioxyde d'étain. Si la dissolution dont on a précipité le bioxyde d'étain au moyen de l'acide sulfurique, contient une très grande quantité d'acide chlorhydrique, la quantité d'acide phosphorique qui est précipitée en même temps que le bioxyde d'étain, est un peu plus faible, mais elle n'est pas beaucoup plus faible que lorsqu'il n'y a pas d'acide chlorhydrique libre ou lorsqu'il n'y en a qu'une très petite quantité.

Enfin, le bioxyde d'étain peut être entièrement précipité, même par l'ébullition seule, de ses dissolutions dans l'acide chlorhydrique, du moins lorsqu'elles ne contiennent pas une trop grande quantité d'acide. Les deux modifications de l'oxyde d'étain sont également précipitées par l'ébullition. La séparation de l'oxyde d'étain s'opère par l'ébullition d'autant plus rapidement et d'autant plus complètement que la dissolution contient une quantité moindre d'acide libre et qu'elle a été préalablement étendue d'une plus grande quantité d'eau. La détermination du bioxyde d'étain par cette méthode ne doit cependant pas être recommandée : en effet, par une ébullition prolongée, une petite quantité d'étain peut se séparer de la dissolution chlorhydrique par volatilisation à l'état de bichlorure d'étain, bien qu'il ne s'en volatilise cependant presque point lorsque la dissolution est très étendue.

Lorsque le bioxyde d'étain a été fortement calciné, les acides n'en dissolvent que des traces. Si, cependant, l'oxyde d'étain ainsi préalablement calciné est à un grand état de division, et si on le fait chauffer avec de l'acide sulfurique concentré que l'on a préalablement étendu d'une très petite quantité d'eau, en ayant soin de continuer à le faire chauffer jusqu'à ce qu'une portion de l'acide sulfurique ait commencé à se volatiliser, cet oxyde d'étain se dissout dans l'acide en donnant naissance à une masse sirupeuse épaisse, mais si l'on ajoute une quantité d'eau suffisante, tout l'oxyde d'étain dissous se précipite de nouveau. Si on fait fondre avec du bisulfate de potasse le bioxyde d'étain préalablement calciné, ce bioxyde d'étain se dissout dans le sel en fusion : mais si on traite la masse fondue

même par une petite quantité d'eau seulement, l'oxyde d'étain ne se dissout pas, mais se sépare.

Le bioxyde d'étain naturel, même lorsqu'il a été préalablement réduit en poudre fine, ne se dissout pas dans l'acide sulfurique concentré : il ne peut pas non plus être attaqué par la fusion avec le bisulfate de potasse : l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium ne peuvent pas non plus y transformer l'étain en sulfure d'étain.

Pour rendre soluble cet oxyde d'étain, on peut, après l'avoir réduit en poudre fine, le faire fondre avec un excès d'hydrate de potasse ou de soude dans un creuset d'argent. Le stannate alcalin qui se produit, se dissout entièrement dans l'eau : on peut alors, après avoir rendu la dissolution acide au moyen d'une quantité convenable d'acide chlorhydrique, y précipiter l'étain à l'état de bioxyde d'étain au moyen de l'acide sulfurique ou bien à l'état de sulfure d'étain au moyen du gaz hydrogène sulfuré. Mais comme l'emploi d'un creuset d'argent présente certains inconvénients, on doit préférer la méthode suivante :

On réduit en poudre impalpable l'oxyde d'étain naturel ou artificiel que l'on doit analyser, et on le mélange avec trois parties de carbonate de soude très sec et trois parties de soufre, puis on fait fondre le mélange dans un petit creuset de porcelaine bien couvert placé au-dessus d'une lampe. Lorsque l'excès de soufre s'est volatilisé, et lorsque le contenu du creuset est complètement fondu, on laisse refroidir complètement le creuset, après l'avoir fermé avec son couvercle, et on le transporte dans un verre avec de l'eau qui doit dissoudre complètement le contenu du creuset, si le bioxyde d'étain était pur. Si l'oxyde d'étain était souillé de petites quantités d'oxyde de fer ou d'autres oxydes, ces oxydes ont été transformés en sulfures (ordinairement de couleur noire) qui restent comme résidu insoluble : on peut les recueillir sur un filtre et les laver avec de l'eau qui contient une petite quantité de sulfure d'ammonium, ou souvent même avec de l'eau pure. Dans la dissolution étendue filtrée, on précipite le sulfure d'étain au moyen de l'acide sulfurique étendu. Il vaut mieux, dans ce cas, employer l'acide sulfurique étendu que l'acide chlorhydrique étendu : en effet, lorsqu'on n'a pas soin d'enlever complètement l'acide chlorhydrique par le lavage, il peut, pendant le grillage du sulfure d'étain, se volatiliser un peu de bioxyde d'étain. Récemment précipité, le sulfure d'étain paraît souvent brun-rougeâtre, de telle sorte que l'on pourrait supposer qu'il contient du sulfure d'antimoine; mais lorsqu'il s'est complètement déposé, il est de couleur jaune. Après qu'il a été lavé, on le grille de la manière qui a été décrite précédemment.

Cette méthode d'attaque du bioxyde d'étain calciné ne présente aucune difficulté. Lorsqu'on a ajouté au mélange la quantité convenable de soufre, la masse fondue n'attaque pas la couverture du creuset de porcelaine.

On n'obtient pas un bon résultat en faisant fondre avec un carbonate alcalin le bioxyde d'étain qui a été calciné. Après la fusion, la plus grande partie du bioxyde d'étain se trouve à un état sous lequel cet oxyde n'est

presque point soluble et qui a de l'analogie avec l'état de l'oxyde d'étain calciné.

SÉPARATION DE L'ÉTAIN ET DES AUTRES MÉTAUX

La séparation de l'étain et des autres métaux peut, ainsi que la séparation de l'oxyde d'étain et des autres oxydes, être opérée par cinq méthodes différentes.

La séparation de l'étain et des autres métaux peut d'abord être opérée au moyen de l'acide nitrique. L'alliage que l'on a préalablement concassé de quelque manière que ce soit, est ensuite chauffé avec de l'acide nitrique, d'abord dans un ballon, puis dans une capsule de porcelaine, conformément à ce qui a été expliqué page 384 : lorsque la plus grande partie, mais non la totalité de l'acide nitrique, a été chassée, on ajoute de l'eau, on chauffe, on laisse se déposer l'oxyde d'étain qui s'est séparé, puis on le recueille sur un filtre : la liqueur filtrée contient à l'état de nitrates les métaux qui étaient combinés avec l'étain.

Cette méthode est celle dont on se sert le plus ordinairement pour opérer l'analyse des alliages de l'étain. Elle donne, dans un très grand nombre de cas, des résultats exacts : mais dans quelques cas, elle peut aussi donner des résultats inexacts. — Lorsqu'on veut opérer par cette méthode l'analyse d'une combinaison oxydée, on doit, lorsque cela est possible, en opérer préalablement la réduction en la soumettant dans un petit creuset de porcelaine à l'action d'un courant de gaz hydrogène, conformément aux indications qui ont été données page 178.

Dans la deuxième méthode, comme dans la première, on traite l'alliage par l'acide nitrique, d'abord dans un ballon, et ensuite dans une capsule de porcelaine. Après que, par l'évaporation dans la capsule de porcelaine, la plus grande partie de l'acide nitrique libre s'est évaporée, on humecte la masse avec de l'acide chlorhydrique qui ne soit pas trop faible. On laisse le tout en contact, pendant un quart d'heure ou une demi-heure, sans chauffer : on peut chauffer très faiblement, mais cela n'est pas nécessaire. Si, au contraire, on emploie un acide chlorhydrique plus faible, il faut le faire bouillir avec le bioxyde d'étain. Si l'on ajoute ensuite de l'eau, tout se dissout : si la dissolution n'est pas complète, cela indique que le bioxyde d'étain n'était pas complètement et également humecté d'acide chlorhydrique. Dans la dissolution, on précipite le bioxyde d'étain par l'acide sulfurique étendu. Plus la quantité d'acide chlorhydrique que la dissolution contient est considérable, plus est grande la quantité d'eau dont on doit étendre la dissolution avant d'y ajouter l'acide sulfurique, et plus on doit laisser reposer le tout pendant longtemps avant de recueillir sur le filtre le précipité qui s'est produit. La liqueur, filtrée et séparée ainsi du bioxyde d'étain, contient à l'état de sulfates les oxydes des métaux qui étaient alliés à l'étain.

La troisième méthode par laquelle on peut séparer, dans un alliage,

l'étain des autres métaux ou, dans une combinaison oxydée, les oxydes de l'étain des autres oxydes, consiste à dissoudre l'alliage dans l'eau régale, ou bien à le traiter d'abord par l'acide nitrique, à humecter ensuite avec de l'acide chlorhydrique la masse oxydée, conformément à ce qui vient d'être indiqué, et à traiter enfin le tout par l'eau qui en opère la dissolution. Dans la liqueur ainsi obtenue, on fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré et on précipite les oxydes de l'étain à l'état de sulfures d'étain que l'on grille avec soin pour les transformer en bioxyde d'étain. Dans la liqueur filtrée et séparée du sulfure d'étain, on détermine les métaux qui n'ont pas été précipités de la dissolution par le gaz hydrogène sulfuré. — Lorsque, dans une combinaison oxydée, on veut séparer le bioxyde d'étain des autres oxydes qui y sont contenus, on doit chercher d'abord à dissoudre cette combinaison, en la traitant par l'acide chlorhydrique, par l'eau régale ou par un autre acide. Mais comme, dans la plupart des cas, cela n'est pas possible, il vaut mieux analyser ces combinaisons par la quatrième méthode.

Nous devons faire observer ici que quelques-uns seulement des oxydes dont le dosage a été examiné dans ce qui précède, ne peuvent pas être séparés des oxydes de l'étain au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Dans la quatrième méthode, on décompose la combinaison stannique en la faisant fondre avec six parties d'un mélange de parties égales de carbonate de soude et de soufre. On opère la fusion comme on l'a déjà indiqué précédemment page 390, dans un creuset de porcelaine, au-dessus d'une lampe. Si l'on a soin d'ajouter un excès de soufre, la fusion peut très bien être opérée dans un creuset de porcelaine sans qu'il soit attaqué. On laisse refroidir complètement le tout, on place le creuset dans un verre avec de l'eau et on laisse la masse fondue se ramollir. Le sulfure d'étain se dissout dans la dissolution de sulfure de sodium, tandis que les autres oxydes qui se sont transformés en sulfures, restent insolubles. On filtre pour séparer la liqueur colorée en jaune (si la liqueur tient en suspension une trace de sulfure de fer, elle est de couleur verte) des sulfures qui, dans la plupart des cas, sont de couleur noire et on lave ces sulfures avec de l'eau qui contient une très petite quantité de sulfure d'ammonium : dans la plupart des cas, on peut même, pour le lavage de ces sulfures, se servir d'eau pure. On réunit ensemble la liqueur filtrée et l'eau de lavage, on sursature le tout par l'acide sulfurique très étendu et on précipite ainsi le sulfure d'étain à l'état de mélange avec une très grande quantité de soufre. En grillant avec soin ce sulfure d'étain dans un creuset de porcelaine, on le transforme en bioxyde d'étain. On détermine ensuite, par les méthodes indiquées précédemment, les sulfures qui se trouvent dans le résidu insoluble.

Cette méthode est surtout avantageuse pour opérer l'analyse des combinaisons oxydées qui contiennent de l'étain. Les acides ne dissolvent pas ces combinaisons et ne les décomposent que difficilement. D'autre part, les alliages de l'étain peuvent, surtout lorsqu'on les a préalablement con-

cassés, être complètement transformés en sulfures par la fusion avec du carbonate de soude et du soufre : le sulfure d'étain qui se produit, reste dissous dans la dissolution de sulfure de sodium.

Une modification de cette méthode consiste à employer le sulfure d'ammonium, au lieu du sulfure de sodium, pour dissoudre les oxydes de l'étain. Si, notamment, les oxydes de l'étain se trouvent avec d'autres oxydes dans une dissolution qui n'est pas trop étendue, on peut, après avoir saturé la dissolution par l'ammoniaque, y ajouter du sulfure d'ammonium. Lorsque l'étain est à l'état de protoxyde d'étain, on doit employer de préférence le sulfure d'ammonium de couleur jaune ou même ajouter à la dissolution un peu de soufre en poudre fine. Après avoir ajouté du sulfure d'ammonium et du soufre, on chauffe légèrement le tout, pour déterminer la dissolution du sulfure d'étain dans l'excès de sulfure d'ammonium, en opérant de préférence dans un ballon qui puisse être fermé avec un bouchon. On recueille alors sur un filtre les sulfures qui ne se sont pas dissous, on les lave avec de l'eau que l'on a additionnée d'une petite quantité de sulfure d'ammonium. On réunit la dissolution et l'eau de lavage, et on y précipite le sulfure d'étain en le sursaturant par une quantité convenable d'acide sulfurique très étendu. Si la quantité de sulfure d'étain, qui s'est dissoute dans le sulfure d'ammonium, n'est pas très considérable, si, outre le sulfure d'étain, il ne s'est dissous dans le sulfure d'ammonium aucune autre substance fixe, et si cette dissolution ne contient pas non plus de chlorure d'ammonium (ce qui peut bien arriver dans la plupart des cas), on peut évaporer la dissolution jusqu'à siccité et griller avec précaution dans un petit creuset de porcelaine la masse desséchée : l'étain reste alors comme résidu sous forme de bioxyde d'étain.

On peut, au moyen du sulfure de sodium, aussi bien qu'au moyen du sulfure d'ammonium, séparer les oxydes de l'étain de presque tous les oxydes dont la détermination quantitative a été examinée dans ce qui précède.

La cinquième méthode par laquelle on peut séparer l'étain de ses alliages avec les autres métaux, consiste à transformer en chlorures tous les métaux contenus dans l'alliage et à séparer par distillation le bichlorure d'étain qui est volatil des chlorures qui ne le sont pas. Pour arriver à ce résultat, on fait passer du gaz chlore sur un poids déterminé de l'alliage, en opérant dans un appareil semblable à celui qui a été représenté page 296. On place dans la boule de verre D l'alliage que l'on a préalablement concassé ou réduit en poudre si cela était possible, et lorsque l'appareil est entièrement rempli de gaz chlore, on commence à chauffer très légèrement la boule de verre. Dans les premiers moments de l'opération, on fait passer lentement le courant de gaz chlore sur l'alliage. Le bichlorure d'étain qui est liquide et très volatil, distille et se dissout dans l'eau du récipient E. Si l'alliage contenait de petites quantités de bismuth et d'antimoine, les chlorures de ces métaux passent à la distillation avec le bichlorure d'étain. Les chlorures qui sont moins volatils que le bichlorure d'étain, restent au contraire comme résidu dans la boule de verre.

On doit encore faire observer ici que, généralement, lorsque le bioxyde d'étain se trouve dans une substance à analyser en présence d'oxydes métalliques qui peuvent être réduits par le gaz hydrogène à une température élevée, et lorsque la substance à analyser ne se dissout que difficilement ou ne se dissout même pas dans l'acide chlorhydrique et ne peut pas non plus être décomposée complètement par l'acide sulfurique concentré, on doit réduire une combinaison de ce genre par le gaz hydrogène, afin de la transformer en un alliage qui puisse être oxydé et dissous par l'acide nitrique ou par l'eau régale.

Séparation de l'étain et de l'or (ainsi que du platine).

La séparation de l'étain et de l'or (ainsi que du platine) pourrait très bien être effectuée au moyen du chlore en opérant conformément à ce qui a été indiqué dans la cinquième méthode. Mais, en présence d'un excès d'étain, la séparation de ces métaux peut aussi être effectuée en faisant bouillir l'alliage préalablement concassé avec de l'acide sulfurique un peu étendu auquel on a ajouté avec précaution de l'acide chlorhydrique. Avec l'aide de la chaleur, l'étain se dissout dans l'acide chlorhydrique en donnant naissance à du protochlorure d'étain : on chauffe jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser en fumées épaisses : il se forme ainsi du bioxyde d'étain qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré, tandis que l'or reste, comme résidu insoluble, à un état de très grande division. Si l'on additionne le tout d'une grande quantité d'eau, le bioxyde d'étain se précipite complètement, mais il est alors mélangé avec de l'or à un état de très grande division et forme un précipité de couleur rouge-pourpre. Si l'on traite à chaud ce précipité par l'acide chlorhydrique concentré et si l'on ajoute ensuite de l'eau, le bioxyde d'étain se dissout et l'or reste comme résidu à l'état pur.

Lorsqu'un alliage contient une très grande quantité d'or, il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique concentré, même après que l'on a ajouté de l'acide chlorhydrique. On doit, pour effectuer la dissolution de cet alliage, employer l'eau régale. Après avoir étendu d'une grande quantité d'eau la dissolution ainsi obtenue, on peut y précipiter l'oxyde d'étain par l'acide sulfurique ; dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'oxyde d'étain, on précipite, de préférence au moyen du sulfate de protoxyde de fer, l'or qui y est dissous.

Ce mode de séparation donne de bons résultats. — On peut séparer l'étain du platine d'une manière analogue.

Séparation de l'étain et du mercure.

Par l'action d'une température élevée sur les alliages d'étain et de mercure, on peut en séparer le mercure par volatilisation. Le meilleur mode d'opérer est d'introduire l'amalgame dans la boule d'un petit tube à boule

et de faire passer lentement un courant de gaz hydrogène sur cet amalgame chauffé à une température rouge faible. Le mercure qui se volatilise, est reçu dans de l'eau absolument comme cela a été indiqué pour la détermination du mercure (page 287.)

On peut aussi traiter dans un ballon l'amalgame par l'eau régale, sursaturer la dissolution par l'ammoniaque et ajouter du sulfure d'ammonium. On chauffe très modérément le ballon, afin que le sulfure d'étain se dissolve complètement, on le ferme ensuite avec un bouchon, et on laisse reposer le tout pendant quelque temps. Le sulfure de mercure qui est resté insoluble, est recueilli sur un filtre pesé d'avance, et lavé avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfure d'ammonium. On dessèche le sulfure de mercure à une température de 100 degrés, sans le séparer du filtre; on détermine le poids du sulfure de mercure et on en déduit la quantité de mercure qui était contenue dans l'alliage. Si l'on craignait que le sulfure de mercure ne fût souillé d'une petite quantité de soufre, on pourrait le traiter à plusieurs reprises sur le filtre même par du sulfure de carbone et essayer si ce sulfure de carbone, soumis à l'évaporation spontanée, laissé comme résidu une petite quantité de soufre; mais on pourrait aussi traiter le sulfure de mercure de la manière qui a été indiquée page 291 et en séparer ainsi le mercure par distillation. — Pour précipiter l'étain de sa dissolution dans le sulfure d'ammonium, on traite cette dissolution par l'acide sulfurique étendu.

Cette méthode de séparation de l'étain et du mercure, dans laquelle on les détermine tous les deux, doit être préférée à celle qui consiste à traiter par le protochlorure d'étain la dissolution de l'amalgame dans l'eau régale, et à précipiter ainsi le mercure à l'état de mercure métallique dont on détermine la quantité. On a cependant fait ressortir (page 284) quelles difficultés présente la précipitation du mercure à l'état de mercure métallique au moyen du protochlorure d'étain dans une dissolution qui contient de l'acide nitrique.

On ne peut pas dans une dissolution qui contient de l'oxyde d'étain *b* et de l'oxyde de mercure, séparer le dernier au moyen de l'acide phosphoreux, même lorsqu'il y a beaucoup d'acide chlorhydrique dans la dissolution, parce que l'oxyde d'étain *b* est précipité par l'acide phosphorique. On réussit mieux de cette manière à séparer au moyen de l'acide phosphoreux l'oxyde d'étain *a* et l'oxyde de mercure, parce que l'oxyde d'étain *a* n'est pas précipité par l'acide phosphorique.

Séparation de l'étain et de l'argent.

Lorsque l'étain et l'argent se trouvent en même temps dans une dissolution, on ne pourrait pas séparer l'oxyde d'argent en le précipitant au moyen de l'acide chlorhydrique, parce que, avec le chlorure d'argent, il se précipiterait toujours du bioxyde d'étain.

Lorsqu'ils existent dans une même dissolution, les oxydes de l'étain et

de l'argent peuvent être séparés au moyen de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium ; mais si, dans une combinaison solide qui contient les deux métaux, les éléments de cette combinaison sont retenus par une affinité énergique, il vaut mieux décomposer la combinaison par la fusion avec du carbonate de soude et du soufre. — Après avoir traité par l'eau la masse fondue, on peut dessécher sur un filtre pesé d'avance le sulfure d'argent qui est resté comme résidu insoluble et en déterminer la quantité ; mais, pour plus de sûreté, on peut le transformer en argent métallique en le soumettant, dans un petit creuset de porcelaine, à l'action du gaz hydrogène (page 273).

Mais ce qui vaudrait le mieux, serait de décomposer par l'acide nitrique l'alliage des deux métaux. Après avoir oxydé les métaux, au moyen de l'acide nitrique, par la méthode qui a été décrite page 394, on évapore jusqu'à ce que l'acide nitrique se soit entièrement volatilisé. On humecte le tout avec de l'acide nitrique d'une pesanteur spécifique de 1,2 ; on ajoute de l'eau et on filtre pour séparer l'oxyde d'étain de la dissolution de nitrate d'argent. Dans la dissolution filtrée, on précipite l'oxyde d'argent par la méthode ordinaire au moyen de l'acide chlorhydrique.

Séparation de l'étain et du cuivre.

Généralement, on opère la séparation de l'étain et du cuivre au moyen de l'acide nitrique, conformément à ce qui a été indiqué précédemment. On oxyde l'alliage au moyen de l'acide nitrique ; on évapore la masse oxydée au bain-marie dans une capsule de porcelaine, et on chauffe fortement jusqu'à ce qu'il commence à se séparer du bioxyde de cuivre dont la présence fasse devenir la masse légèrement noire. On humecte alors cette masse avec de l'acide nitrique ; et lorsque la coloration noire a disparu, on traite par l'eau, afin de séparer le nitrate de cuivre du bioxyde d'étain.

On obtient exactement de cette manière la quantité de bioxyde d'étain que donne le calcul ; cependant ce bioxyde d'étain contient toujours une quantité très faible de bioxyde de cuivre, dont la présence peut néanmoins être reconnue au moyen du chalumeau.

Si, cependant, on oxyde l'alliage, au moyen de l'acide nitrique, par la méthode décrite page 394, si on évapore jusqu'à siccité, si on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré, si on dissout le tout dans l'eau et si on précipite ensuite l'oxyde d'étain par l'acide sulfurique, on obtient, après le lavage, de l'oxyde d'étain complètement exempt d'oxyde de cuivre. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'oxyde d'étain, on peut déterminer la totalité de l'oxyde de cuivre.

Lorsque le bioxyde d'étain et le bioxyde de cuivre se trouvent en même temps dans une dissolution, ils ne peuvent pas être séparés l'un de l'autre au moyen du rhodanure de potassium. En présence du bioxyde d'étain, le cuivre ne se précipite pas dans une dissolution étendue, même au bout de

quelque temps, à l'état de rhodanure de cuivre : quelquefois, c'est plutôt le bioxyde d'étain qui est précipité.

Les alliages d'étain et de cuivre, ainsi que les combinaisons de leurs oxydes, même lorsqu'ils ont été concassés en parcelles aussi ténues que possible, ne peuvent pas être décomposés exactement, même par la fusion avec un mélange de soufre et de carbonate de soude. La dissolution de sulfure de sodium, en réagissant sur la masse fondue, dissout, en même temps que le sulfure d'étain, une quantité de sulfure de cuivre qui cependant est très peu considérable.

Les alliages d'étain et de cuivre peuvent très bien, au contraire, être décomposés par le gaz chlore. Après la volatilisation de l'étain à l'état de bichlorure, il reste dans la boule de verre un mélange de protochlorure et de bichlorure de cuivre. Pour s'assurer si le contenu de la boule de verre retient encore un peu de bioxyde d'étain, on le dissout dans l'acide nitrique très étendu et on précipite l'oxyde de cuivre à la température de l'ébullition par une dissolution d'hydrate de potasse; s'il y avait du bioxyde d'étain, ce dernier se trouve dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du bioxyde de cuivre. Si on sursature cette dissolution par l'acide sulfurique à l'état très étendu, on obtient déjà du bioxyde d'étain; mais il vaut mieux transformer, au moyen d'une dissolution d'hydrogène sulfuré, cette trace de bioxyde d'étain en sulfure d'étain.

Séparation de l'étain et de l'uranium.

Lorsque l'étain et l'uranium sont à l'état d'oxydes et lorsqu'on veut les séparer l'un de l'autre, le meilleur mode d'opérer est de traiter la combinaison par le gaz hydrogène à une température élevée. Le bioxyde d'étain est ainsi réduit à l'état métallique, et le sesquioxyde d'uranium à l'état de protoxyde d'uranium; on peut alors les séparer au moyen de l'acide chlorhydrique, qui dissout à chaud l'étain métallique, tandis qu'il ne dissout pas le protoxyde d'uranium.

Séparation de l'étain et du bismuth.

Si on traite un alliage d'étain et de bismuth par l'acide nitrique de la manière qui a été expliquée page 391, on ne peut pas séparer, au moyen de l'acide nitrique, le bioxyde d'étain de l'oxyde de bismuth. Le bioxyde d'étain retient une quantité considérable d'oxyde de bismuth, avec laquelle il forme une combinaison jaune-rougeâtre qui ne se dissout pas dans l'acide nitrique, mais qui se dissout dans l'acide chlorhydrique.

Si les combinaisons oxydées sont solubles dans les acides, il est tout à fait convenable de séparer, au moyen du sulfure d'ammonium, l'oxyde de bismuth du bioxyde d'étain; s'il n'en est pas ainsi, il faut les décomposer en les faisant fondre avec du carbonate de soude et du soufre.

On peut aussi, dans un alliage d'étain et de bismuth, séparer immédia-

tement les deux métaux l'un de l'autre en faisant fondre l'alliage avec du carbonate de soude et du soufre, et en transformant ainsi les métaux en sulfures. La masse fondue doit, après son refroidissement, être traitée par l'eau.

Séparation de l'étain et du plomb.

La séparation de l'étain et du plomb peut être opérée au moyen de l'acide nitrique, par la méthode qui a été indiquée page 391 ; il est cependant difficile, sinon impossible, d'obtenir ainsi le bioxyde d'étain entièrement exempt d'une trace d'oxyde de plomb. Il vaut mieux par suite, pour effectuer la séparation de ces deux métaux, préférer l'emploi du sulfure d'ammonium.

Si la combinaison est oxydée et si elle est soluble dans les acides, et notamment dans l'acide chlorhydrique, on peut opérer la séparation des deux métaux au moyen de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium.

Les alliages de plomb et d'étain, lorsqu'ils ont été préalablement concassés, peuvent aussi très bien être décomposés par un mélange de soufre et de carbonate de soude. — On doit aussi traiter de la même manière les alliages d'étain, de plomb et de bismuth, que l'on emploie fréquemment comme alliages fusibles. On fait digérer la masse fondue avec de l'eau. On peut alors traiter par l'acide chlorhydrique le sulfure de bismuth et le sulfure de plomb insolubles, et transformer ainsi ces sulfures en chlorures que l'on sépare au moyen de l'alcool (page 239). Mais il vaut mieux séparer les oxydes l'un de l'autre au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool, en opérant comme cela a déjà été indiqué page 240. — On peut aussi traiter les sulfures par l'acide nitrique concentré, ajouter une petite quantité d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, puis de l'alcool, et déterminer le plomb à l'état de sulfate de plomb, puis le bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth. — L'étain, qui se trouve dissous à l'état de sulfure dans la dissolution de sulfure de sodium, est ensuite déterminé par les méthodes ordinaires, que nous avons déjà indiquées plusieurs fois.

Ce mode d'opérer est plus avantageux que celui qui consiste à oxyder l'alliage au moyen de l'acide nitrique, et à séparer l'oxyde d'étain de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de plomb au moyen de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium.

Séparation de l'étain et du zinc.

La séparation de l'étain et du zinc peut également être opérée, au moyen de l'acide nitrique, par la méthode indiquée page 391. De même que les bases énergiques en général, l'oxyde de zinc peut aussi être séparé de l'oxyde d'étain par ce procédé, et le résultat obtenu approche beaucoup de l'exactitude.

On peut opérer, également bien et même peut-être encore mieux, la séparation des deux métaux en oxydant l'alliage au moyen de l'acide nitrique, en humectant la masse oxydée au moyen de l'acide chlorhydrique concentré, en dissolvant le tout dans l'eau et en précipitant dans la dissolution aqueuse le bioxyde d'étain au moyen de l'acide sulfurique étendu.

Les alliages qui sont formés d'étain et de cuivre, joints à une petite quantité de plomb et de zinc, peuvent très bien être décomposés par l'action de l'acide nitrique. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'oxyde d'étain, on précipite d'abord l'oxyde de plomb au moyen de l'acide sulfurique étendu avec addition d'alcool (page 220). Après avoir séparé l'oxyde de plomb et chassé l'alcool, on précipite, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, l'oxyde de cuivre dans la liqueur, qui ne doit pas contenir une trop petite quantité d'acide libre. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de cuivre, que l'on a préalablement sursaturée par l'ammoniaque, on détermine l'oxyde de zinc par le sulfure d'ammonium.

Lorsque l'étain et le zinc se trouvent dans une dissolution, on peut opérer leur séparation au moyen du gaz hydrogène sulfuré; mais il faut pour cela que la dissolution ne contienne pas une quantité trop faible d'acide libre, afin qu'il ne se précipite pas avec le sulfure d'étain une petite quantité de sulfure de zinc.

Séparation de l'étain et du fer.

La séparation de l'étain et du fer ne peut pas être opérée, au moyen de l'acide nitrique, par la méthode qui a été décrite page 391. Une circonstance remarquable, qui se produit lorsque les deux métaux ont été oxydés simultanément, est que le bioxyde d'étain et le sesquioxyde de fer se dissolvent tous les deux complètement dans l'eau. Si, après avoir ajouté une grande quantité d'eau à cette dissolution, on précipite le bioxyde d'étain par l'acide sulfurique, l'oxyde d'étain précipité n'est pas d'un blanc pur, et il contient beaucoup de sesquioxyde de fer. — Lorsque l'étain et le fer se trouvent à l'état de chlorures dans une dissolution étendue, et lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à cette dissolution, il se précipite aussi dans ce cas, en même temps que le bioxyde d'étain, une grande quantité de sesquioxyde de fer.

On ne réussit bien à opérer la séparation des deux oxydes qu'en traitant leur dissolution par le gaz hydrogène sulfuré. Il ne se précipite alors que du sulfure d'étain mélangé avec du soufre : le fer, au contraire, reste dissous à l'état de protoxyde de fer. On filtre pour séparer le sulfure d'étain; on traite la liqueur filtrée par l'acide nitrique ou par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, afin de transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer, dont on peut alors opérer la précipitation par les méthodes connues. S'il existe encore d'autres métaux dans la dissolution, le mieux est de sursaturer par l'ammoniaque et de précipiter simultanément, au

moyen du sulfure d'ammonium, le fer et les autres métaux à l'état de sulfures.

En faisant fondre un alliage d'étain et de fer avec un mélange de parties égales de carbonate de soude et de soufre, on transforme facilement les deux métaux en sulfures; et si on traite ensuite par l'eau la masse fondue, le sulfure de fer reste comme résidu insoluble, tandis que le sulfure d'étain se dissout dans la dissolution de sulfure de sodium; mais, en même temps que le sulfure d'étain, une certaine quantité de sulfure de fer se dissout positivement dans le sulfure de sodium et communique à la dissolution une couleur verte. Le sulfure de fer, qui se trouve ainsi dissous, ne se sépare ni par l'action de la chaleur ni par un contact prolongé.

Tel est, ainsi que cela a déjà été observé précédemment, le motif pour lequel les alliages de l'étain que l'on fait fondre avec un mélange de carbonate de soude et de soufre, donnent souvent avec l'eau une dissolution entièrement verte. La plus petite quantité de sulfure de fer peut communiquer une coloration verte à la dissolution du sulfure d'étain dans le sulfure de sodium, tandis que cette dissolution de sulfure d'étain dans le sulfure de sodium paraît seulement jaune, lorsqu'elle ne contient pas de sulfure de fer, bien que le sulfure de sodium y soit au maximum de sulfuration.

Au lieu de faire fondre l'alliage de fer et de zinc avec du carbonate de soude et du soufre, il vaut mieux pour opérer la séparation des deux métaux traiter l'alliage par l'acide nitrique afin d'oxyder les deux métaux, évaporer pour chasser la plus grande partie, mais non, à beaucoup près, la totalité de l'acide nitrique, et traiter par le sulfure d'ammonium la masse oxydée, préalablement sursaturée par l'ammoniaque. Avec l'aide de la chaleur, le sulfure d'étain se dissout, tandis que le sulfure de fer reste, comme résidu insoluble, à un état sous lequel il peut facilement être recueilli sur un filtre, et peut être lavé avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfure d'ammonium.

Lorsque les deux métaux sont en dissolution dans l'eau régale, on peut également opérer leur séparation en saturant par l'ammoniaque, en ajoutant une quantité suffisante de sulfure d'ammonium et en chauffant doucement le tout (autant que possible à l'abri du contact de l'air).

Séparation de l'étain et du manganèse.

Lorsque l'étain et le manganèse se rencontrent ensemble dans un alliage dont on doit effectuer l'analyse, ce qui ne se présente du reste que rarement, on ne peut pas employer l'acide nitrique pour opérer la séparation des deux oxydes. L'oxyde d'étain, qui reste comme résidu, est de couleur brune et contient du sesquioxyde de manganèse.

On réussit au contraire très bien à opérer la séparation des deux métaux en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique, et en précipitant l'oxyde d'étain par l'acide sulfurique étendu. L'oxyde d'étain qui se sépare ainsi, est complètement exempt de manganèse, et la liqueur filtrée contient la

totalité du manganèse à l'état de sulfate de protoxyde de manganèse. Pour déterminer le manganèse, on évapore cette liqueur jusqu'à siccité, et on transforme le sulfate de manganèse en sulfure de manganèse par la méthode indiquée page 405.

Pour analyser un alliage d'étain et de manganèse, ce qui ne se présente du reste que rarement, on effectue d'abord l'oxydation des deux métaux au moyen de l'acide nitrique, et on les dissout dans l'acide chlorhydrique de la manière indiquée page 391. Dans la dissolution, on précipite le bioxyde d'étain au moyen de l'acide sulfurique, ou bien au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Le gaz hydrogène sulfuré est aussi le réactif le plus convenable pour séparer dans une dissolution les oxydes de l'étain de ceux du manganèse. L'emploi de ce réactif donne de meilleurs résultats que la précipitation par le sulfure d'ammonium, après saturation préalable au moyen de l'ammoniaque, ce qui vient de ce que le sulfure de manganèse n'est pas complètement insoluble en présence de quantités considérables de sels ammoniacaux, ou ne se dépose complètement qu'au bout d'un temps plus long.

Séparation du bioxyde d'étain et de l'alumine.

La séparation du bioxyde d'étain et de l'alumine s'effectue incontestablement très bien en faisant passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution de l'alliage dans l'acide chlorhydrique ou dans l'eau régale, et en séparant ainsi le bioxyde d'étain à l'état de sulfure d'étain.

On peut également séparer par la même méthode le bioxyde d'étain des autres oxydes terreux.

Séparation du bioxyde d'étain et de la magnésie.

Lorsque le bioxyde d'étain et la magnésie se trouvent ensemble dans une dissolution, on effectue leur séparation, de la même manière que celle du bioxyde d'étain et des autres oxydes terreux, au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Dans le stannate de magnésie, on peut cependant encore déterminer la magnésie d'une autre manière. On mélange la combinaison avec environ cinq fois son poids de chlorure d'ammonium pur préalablement réduit en poudre, et on calcine le mélange dans un creuset de porcelaine jusqu'à ce que le chlorure d'ammonium se soit complètement volatilisé. Par une seule calcination avec le chlorure d'ammonium, le bioxyde d'étain se volatilise déjà presque en totalité. Le résidu est composé d'un mélange de magnésie et de chlorure de magnésium, et contient encore une trace de bioxyde d'étain, dont on peut du reste opérer la volatilisation par une nouvelle calcination avec le chlorure de magnésium. Dans le résidu, on détermine la quantité de magnésie en dissolvant ce résidu dans un acide, et en précipitant la magnésie à l'état de phosphate ammoniac-magnésien. La quantité

de bioxyde d'étain s'obtient par la perte, lorsque la combinaison ne contenait pas en même temps de l'eau.

Dans une dissolution de stannate de magnésie, ainsi que dans une dissolution dans laquelle le bioxyde d'étain et la magnésie sont maintenus en même temps dissous, soit au moyen de l'acide chlorhydrique, soit au moyen de l'eau régale, on peut précipiter le bioxyde d'étain, non-seulement au moyen du gaz hydrogène sulfuré, mais aussi au moyen de l'acide sulfurique étendu.

Séparation du bioxyde d'étain et de la chaux.

Lorsque le bioxyde d'étain et la chaux se trouvent en même temps dans une dissolution, le mieux est d'employer le gaz hydrogène sulfuré pour opérer leur séparation.

Lorsque le bioxyde d'étain et la chaux se trouvent combinés ou mélangés ensemble et lorsque la combinaison ou le mélange dont ils font partie sont solides, on peut très bien opérer leur séparation au moyen du chlorure d'ammonium. Si on calcine dans un creuset de porcelaine du stannate de chaux ou un mélange de bioxyde d'étain et de chaux avec une quantité quintuple de chlorure d'ammonium, une seule calcination suffit pour opérer la volatilisation de la presque totalité de l'étain. Le chlorure de calcium, qui reste comme résidu, n'en contient plus qu'une trace, dont on peut opérer positivement la volatilisation complète par une seconde calcination avec du chlorure d'ammonium. Mais cette opération présente l'inconvénient que la couverture du creuset de porcelaine est très fortement attaquée.

Séparation du bioxyde d'étain, de la strontiane et de la baryte.

Lorsque le bioxyde d'étain se trouve avec la strontiane ou la baryte dans une dissolution, c'est au moyen du gaz hydrogène sulfuré que l'on opère incontestablement le mieux leur séparation.

Dans les combinaisons solides, on pourrait, par la calcination avec le chlorure d'ammonium, obtenir les oxydes alcalino-terreux à l'état de chlorures et les déterminer ainsi exactement.

Séparation du bioxyde d'étain et des oxydes alcalins.

En traitant par l'acide sulfurique les dissolutions des stannates alcalins, on peut en précipiter le bioxyde d'étain au moyen de l'acide sulfurique, et déterminer dans la liqueur filtrée les oxydes alcalins à l'état de sulfates.

On peut aussi, après avoir ajouté une petite quantité d'acide chlorhydrique à la dissolution, y précipiter l'étain à l'état de sulfure d'étain au moyen du gaz hydrogène sulfuré; en évaporant la liqueur filtrée, on obtient les oxydes alcalins à l'état de chlorures.

La séparation du bioxyde d'étain et des oxydes alcalins peut aussi être opérée en ajoutant à la dissolution de stannate alcalin une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, et en précipitant ainsi le bioxyde d'étain à l'état de stannate de protoxyde de mercure, que l'on doit laver avec une dissolution étendue de nitrate de protoxyde de mercure. Après avoir fait dessécher le stannate de protoxyde de mercure, on le calcine fortement afin de le transformer en bioxyde d'étain dont on détermine le poids. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du stannate de protoxyde de mercure, on peut précipiter d'abord la plus grande partie du protoxyde de mercure au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus, ou bien en précipiter la totalité au moyen du gaz hydrogène sulfuré. On évapore la liqueur filtrée, et lorsque la précipitation du protoxyde de mercure a été opérée au moyen de l'hydrogène sulfuré, on ajoute de l'acide sulfurique. Par la calcination de la masse évaporée, on obtient les oxydes alcalins à l'état de sulfates.

Une très bonne méthode pour déterminer dans les stannates alcalins la quantité des oxydes alcalins consiste à les calciner avec du chlorure d'ammonium. Dans cette méthode, on ne peut obtenir la quantité de bioxyde d'étain que par différence. Après avoir réduit en poudre la combinaison que l'on ne doit pas calciner ou que l'on ne doit pas du moins calciner fortement, on en détermine le poids et on la mélange dans un petit creuset de porcelaine avec environ cinq fois son poids de chlorure d'ammonium pulvérisé pur. Sur le creuset, on peut placer un petit couvercle de platine concave, et mettre sur la surface concave du couvercle une petite quantité de chlorure d'ammonium. On porte le creuset au rouge ; après le refroidissement, on mélange le résidu avec une nouvelle quantité de chlorure d'ammonium ; on calcine de nouveau, et on répète cette opération jusqu'à ce que le creuset ne donne plus de perte de poids après son refroidissement. Lorsqu'on a soumis la combinaison à trois calcinations successives avec du chlorure d'ammonium, il ne se produit ordinairement, par une nouvelle calcination, aucune perte de poids, et tout l'oxyde d'étain s'est ordinairement volatilisé à l'état de bichlorure d'étain. La volatilisation de l'étain au moyen du chlorure d'ammonium s'opère dans les stannates alcalins un peu plus difficilement que dans les stannates alcalino-terreux. La quantité des oxydes alcalins qui restent comme résidu sous forme de chlorures, peut alors être déterminée très exactement. Ordinairement les chlorures alcalins qui restent comme résidu dans le creuset de porcelaine ne sont pas à l'état fondu, et on ne doit pas conseiller de les calciner jusqu'à la fusion, après que le chlorure d'ammonium s'en est séparé par la volatilisation, afin d'éviter la vaporisation de petites quantités de chlorures alcalins. Quelquefois, lorsqu'il pénètre dans le creuset un courant d'air, le couvercle se recouvre d'une couche mince de bioxyde d'étain. On l'évite en mettant sur le couvercle une petite quantité de chlorure d'ammonium ; si cependant le couvercle s'est ainsi recouvert d'une couche mince de bioxyde d'étain, on peut facilement en opérer la volatilisation par la cal-

cination avec du chlorure d'ammonium. — Si la combinaison stannique contient de l'eau, la perte est du bioxyde d'étain et de l'eau.

On ne peut pas réussir à décomposer les stannates alcalins en les traitant par le gaz hydrogène à une température élevée. La plus grande partie seulement du bioxyde d'étain est réduite à l'état d'étain métallique, en même temps que l'oxyde alcalin qui y était combiné est transformé en hydrate. Mais (lorsque, par exemple, c'était du stannate de potasse dont on opérait l'analyse) il se forme dans cette réaction un peu de stannure de potassium (?), qui se dissout dans l'eau en donnant une dissolution de couleur rouge-sang. Si l'on expose cette dissolution au contact de l'air, il se produit une oxydation et il se précipite du bioxyde d'étain.

Dosage du protoxyde d'étain et du bioxyde d'étain lorsqu'ils se trouvent ensemble.

Il est très difficile de déterminer les quantités relatives de protoxyde d'étain et de bioxyde d'étain lorsqu'ils se rencontrent en même temps dans une combinaison ou dans une dissolution. Les deux chlorures d'étain se rencontrent du reste encore plus fréquemment que les deux oxydes dans une même dissolution.

Les méthodes volumétriques que l'on a proposées pour déterminer dans ces dissolutions la quantité de protoxyde ou de protochlorure, ne donnent pas des résultats qui puissent présenter quelque certitude. Même, au moyen des réactifs qui ne précipitent que l'un des deux oxydes, tandis que l'autre reste dans la dissolution, on ne peut pas obtenir une détermination exacte des quantités respectives des deux oxydes.

Lorsqu'on emploie l'acide sulfurique pour précipiter le bioxyde d'étain dans les dissolutions de ce genre, et lorsque le bioxyde d'étain y est à l'état de bioxyde d'étain *b*, il se précipite, en même temps que le bioxyde d'étain, du protoxyde d'étain formant avec le premier une combinaison de couleur jaunâtre. On obtient aussi par l'action de l'ammoniaque un précipité jaunâtre. Si une dissolution contient du protochlorure et du bichlorure d'étain, et si, après l'avoir étendue d'une grande quantité d'eau, on ajoute de l'acide sulfurique, le précipité qui se produit est blanc; mais on obtient aussi, par l'action de l'ammoniaque, un précipité jaunâtre.

Si on verse peu à peu la dissolution des deux oxydes ou des deux chlorures dans un excès de dissolution de bichlorure de mercure en ayant soin de bien agiter, il se précipite, par l'action du protochlorure ou du protoxyde d'étain, une certaine quantité de protochlorure de mercure qui se dépose sous la forme d'écaillés cristallines, insolubles. On recueille ce protochlorure de mercure sur un filtre pesé d'avance, on le lave, on le dessèche à une température très peu élevée et on le pèse. De son poids, on déduit facilement la quantité de protoxyde d'étain ou de protochlorure d'étain qui était contenue dans la liqueur : en effet, un poids atomique de protochlorure de mercure précipité correspond à un atome de protochlorure d'étain ou de protoxyde d'étain contenu dans la liqueur. Si on ne connaît

sait pas d'avance la quantité totale d'étain contenue dans la dissolution, on doit employer une certaine quantité de la dissolution pour effectuer à part cette détermination par une des méthodes qui ont été indiquées précédemment, et de préférence au moyen du gaz hydrogène sulfuré. On peut alors facilement, au moyen de la quantité totale de l'étain et de la quantité d'étain qui était à l'état de protoxyde ou de protochlorure, déterminer la quantité de bioxyde d'étain ou de protoxyde d'étain qui se trouvait dans la dissolution.

Dans la précipitation du protochlorure de mercure, on doit avoir soin de verser goutte à goutte la dissolution d'étain dans la dissolution de bichlorure de mercure, et de ne pas opérer d'une manière inverse; il faut, en outre, que le bichlorure de mercure soit en grand excès, parce que, autrement, le protochlorure de mercure pourrait être réduit à l'état de mercure métallique. On doit, en outre, chauffer légèrement le tout, et ne recueillir qu'au bout de quelque temps le protochlorure de mercure obtenu.

Des expériences positives ont cependant démontré qu'on n'obtient pas ainsi des résultats certains. La liqueur qui contient du bioxyde d'étain, ne peut être séparée que difficilement du protochlorure de mercure précipité; elle passe opaline au travers du filtre, et ne peut être obtenue claire par aucun moyen. On obtient, par suite, un peu moins de protochlorure de mercure que l'on ne devrait en obtenir. Si l'on ajoute à la dissolution de bichlorure de mercure une grande quantité de chlorure de sodium, il se précipite, en même temps que le protochlorure de mercure, du bioxyde d'étain.

Berzelius a proposé la méthode suivante pour opérer la précipitation des deux oxydes : On place un disque d'étain pur, pesé d'avance, dans la liqueur que l'on a préalablement introduite dans un flacon qui doit en être entièrement rempli, et on laisse reposer le tout pendant plusieurs jours dans un endroit chaud, après avoir bien fermé le flacon. Une certaine quantité de l'étain du disque s'est dissoute, et, par suite, le disque a subi une perte de poids que l'on détermine. On peut facilement juger, d'après cette perte de poids, à quel degré d'oxydation ou de chloruration l'étain se trouve dans la liqueur. Si la quantité totale d'étain contenue dans la liqueur n'était pas connue d'avance, on divise cette liqueur en deux portions : on détermine, dans l'une, la quantité totale de l'étain, et on emploie l'autre pour déterminer la quantité d'étain que la liqueur peut absorber. — Il est très probable que le cuivre métallique donnerait de meilleurs résultats que l'étain métallique, puisque l'étain peut être légèrement attaqué par l'acide chlorhydrique; mais on n'a encore fait aucune expérience pour s'assurer des résultats que donnerait le cuivre si on l'employait pour opérer cette détermination.

XXXVIII. — ANTIMOINE.

DOSAGE DE L'ANTIMOINE ET DE SES COMBINAISONS OXYGÉNÉES.

Lorsque l'antimoine se trouve dans une dissolution sous forme d'acide antimonique qui y est maintenu dissous par la présence d'un dissolvant, comme l'eau régale, par exemple, on ne peut pas bien en opérer la précipitation complète à l'état d'antimoniade de soude en saturant la liqueur acide par le carbonate de soude, de manière qu'elle n'ait qu'une réaction alcaline très faible, et en ajoutant une quantité d'alcool suffisante pour que l'antimoniade de soude, qui est très peu soluble dans l'eau, soit précipité, tandis que les combinaisons de la soude avec l'acide carbonique, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique, restent dissoutes. Il est très difficile d'ajouter la quantité précise d'alcool qui convient, et cependant cela est très important : en effet, si on en ajoute un peu trop, il peut arriver qu'une petite quantité des autres sels de soude soit précipitée en même temps que l'antimoniade de soude. Il faut avoir soin de ne pas étendre d'eau la dissolution acide d'acide antimonique avant de l'avoir saturée par une dissolution de carbonate de soude, parce qu'il pourrait se précipiter de l'hydrate d'acide antimonique qui ne se combinerait plus entièrement avec la soude lorsqu'on l'ajouterait sous forme de carbonate. On doit, par suite, saturer par le carbonate de soude la dissolution acide concentrée, et précipiter ainsi déjà la plus grande partie de l'acide antimonique à l'état d'antimoniade de soude ; on ajoute alors de l'eau, et on additionne le tout d'un volume d'alcool d'une densité de 0,82 égal au tiers de la liqueur. On laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures, en ayant soin d'agiter fréquemment ; on recueille l'antimoniade de soude sur un filtre pesé d'avance, et on le lave sur le filtre même avec de l'eau à laquelle on a ajouté un tiers de son volume d'alcool d'une densité de 0,82. Lorsqu'on réunit l'eau de lavage avec la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'antimoniade de soude, il se produit souvent un léger trouble qui provient de ce que l'antimoniade de soude n'est pas aussi complètement insoluble dans la dissolution des sels de soude solubles que dans l'alcool étendu pur. Le précipité, desséché à 100 degrés, est de l'antimoniade neutre de soude contenant sept atomes d'eau.

La liqueur filtrée peut cependant contenir souvent encore de petites quantités d'antimoniade de soude, lorsqu'on n'a pas ajouté la quantité convenable d'alcool, et lorsqu'on n'a pas laissé reposer le tout pendant assez longtemps. On peut, dans tous les cas, s'assurer de la présence ou de l'absence de l'acide antimonique, en sursaturant la liqueur par l'acide chlorhydrique, et en ajoutant ensuite une dissolution d'hydrogène sulfuré. On obtient fréquemment ainsi de très petites quantités de sulfure d'antimoine.

La détermination de l'antimoine par cette méthode présente, par suite, toujours de l'incertitude.

Lorsque, pour déterminer la quantité de l'antimoine, on évapore jusqu'à siccité la dissolution de ce métal dans l'eau régale, et lorsqu'on calcine le résidu de la dessiccation dans un creuset de porcelaine, on obtient un résultat qui n'est pas exact. L'antimoine, qui reste comme résidu, est à l'état d'antimoniate d'oxyde d'antimoine (Sb^2O^4); mais on en obtient un peu moins que l'on ne devrait en obtenir. Pendant l'évaporation de la liqueur, il ne se volatilise aucune trace d'antimoine à l'état de bichlorure : ce n'est que vers la fin, lorsque la dessiccation du résidu commence à s'opérer, qu'il se volatilise un peu d'antimoine à l'état de chlorure; mais le chlorure qui se produit dans ce cas, est, non pas le degré le plus élevé, mais le degré le moins élevé de chloruration de l'antimoine, mélangé avec une certaine quantité de chlore (ANALYSE QUANTITATIVE, p. 259). On ne peut pas éviter la perte d'antimoine, même en ajoutant de temps en temps, vers la fin de l'opération, de petites quantités d'acide nitrique.

On peut, au contraire, déterminer exactement la quantité de l'antimoine à l'état d'antimoniate d'oxyde d'antimoine, en oxydant l'antimoine métallique au moyen de l'acide nitrique, en chauffant la masse oxydée dans un creuset de porcelaine, et en la calcinant ensuite dans le même creuset. Lorsque deux calcinations et deux pesées consécutives ont donné le même poids, on est sûr d'avoir obtenu la quantité exacte d'antimoniate d'oxyde d'antimoine.

Ordinairement l'antimoine, qui peut être indifféremment, dans une dissolution, à l'état d'oxyde d'antimoine ou à l'état d'acide antimonique, en est précipité de préférence en faisant passer un courant de gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution acide étendue. Il se précipite ainsi du sulfure d'antimoine de couleur rouge-orangé. Lorsqu'il existait de l'oxyde d'antimoine dans la dissolution, le précipité qui se produit est plutôt d'une couleur rouge-brûlée. Lorsque la dissolution contenait de l'acide antimonique, la couleur du précipité tourne un peu vers le jaune. La différence de coloration dépend du reste souvent aussi de ce que la liqueur a été préalablement étendue d'une plus ou moins grande quantité d'eau, en sorte que, dans certaines circonstances, il peut se produire dans une dissolution d'acide antimonique un précipité de sulfure d'antimoine de couleur entièrement rouge, c'est ce qui a lieu lorsque l'acide antimonique est en dissolution dans les acides organiques, tandis que cela n'a pas lieu lorsqu'il est en dissolution dans l'acide chlorhydrique, ni lorsque la dissolution de l'acide antimonique dans les acides organiques contient de l'acide chlorhydrique.

Comme la plupart des dissolutions acides concentrées de l'antimoine, lorsqu'elles contiennent de l'oxyde d'antimoine, aussi bien que lorsqu'elles contiennent de l'acide antimonique, peuvent être décomposées par une addition d'eau et donner ainsi naissance à un précipité blanc, on doit, avant d'ajouter l'eau, les additionner d'une quantité d'acide tartrique qui soit

suffisante, mais qui ne soit pas trop considérable. Lorsqu'on a préalablement pris ce soin, on peut étendre une dissolution d'antimoine d'une quantité d'eau aussi considérable qu'on le veut sans qu'elle devienne laiteuse. On doit du reste toujours observer cette précaution : en effet, non-seulement il vaut toujours mieux faire passer le gaz hydrogène sulfuré dans une liqueur claire que dans une liqueur laiteuse, parce que, en ne prenant pas les précautions convenables, une petite quantité du précipité, surtout lorsqu'il est lourd, peut échapper à l'action du gaz hydrogène sulfuré, mais en outre il résulte de nombreuses expériences qu'il n'est pas possible de séparer complètement le sulfure d'antimoine précipité de toute trace de chlore qui peut y rester adhérente, même lorsqu'on continue le lavage pendant très longtemps. Lorsqu'on a ajouté de l'acide tartrique, il est, au contraire, possible d'obtenir le sulfure d'antimoine complètement exempt de chlore, pourvu que l'on en prolonge suffisamment le lavage.

Pour précipiter l'antimoine à l'état de sulfure d'antimoine, on doit avoir soin de ne pas opérer la précipitation dans des dissolutions trop concentrées, mais de l'opérer dans des dissolutions très étendues, surtout lorsque la dissolution contient beaucoup d'eau régale : en effet, dans des dissolutions concentrées, même lorsqu'elles ne contiennent que de l'acide chlorhydrique, tout l'antimoine n'est pas précipité, et lorsqu'il s'y trouve de l'eau régale un peu concentrée, cette eau régale décompose souvent d'abord le gaz hydrogène sulfuré, et il se sépare du soufre avant que le sulfure d'antimoine puisse être précipité.

Après que l'on a fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution pendant assez longtemps pour qu'elle en soit complètement saturée et qu'elle en sente fortement l'odeur, on laisse reposer le tout au contact de l'air ou bien à une température peu élevée, jusqu'à ce que l'odeur du gaz hydrogène sulfuré ait presque disparu. Cette précaution est nécessaire, parce que, dans la liqueur saturée d'hydrogène sulfuré, il peut rester en dissolution des traces de sulfure d'antimoine qui se précipitent complètement lorsque la dissolution ne contient plus d'hydrogène sulfuré libre. C'est ce qui arrive surtout lorsque la dissolution contient de l'acide antimonique, et cela a lieu à un degré bien moindre lorsque la dissolution contient de l'oxyde d'antimoine. On recueille le sulfure d'antimoine sur un filtre pesé d'avance ; on le lave bien avec de l'eau pure, afin de le séparer surtout de toute trace d'acide chlorhydrique, et on le dessèche à une température peu élevée jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids ; on en détermine alors la quantité.

C'est seulement dans des cas très rares que l'on doit conseiller de déterminer du poids du sulfure d'antimoine la proportion de l'antimoine. On ne peut le faire que lorsqu'on sait positivement que, dans la dissolution, l'antimoine se trouve seulement à l'état de sesquioxyde d'antimoine : c'est ce qui a lieu lorsque l'oxyde d'antimoine ou les combinaisons sulfurées de l'antimoine ont été dissous dans l'acide chlorhydrique ; mais même alors la détermination de l'antimoine présente un faible degré d'incertitude : en

effet, le sulfure d'antimoine qui se produit retient avec beaucoup de force une petite quantité d'eau qu'il ne perd pas à 100 degrés, mais qu'il perd seulement à 200 degrés; il se transforme ainsi en sulfure d'antimoine de couleur noire (ANALYSE QUALITATIVE, p. 261). Cette quantité d'eau ne s'élève du reste pas à 1 pour 100, et elle est ordinairement de $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{3}$ pour 100.

Le sulfure d'antimoine précipité peut quelquefois contenir aussi un petit excès de soufre, qui est devenu libre par la décomposition, au contact de l'air, de l'hydrogène sulfuré libre existant dans la dissolution, et qui s'est précipité, en sorte que, dans ce cas aussi, la détermination de l'antimoine à l'état de sulfure est un peu incertaine.

Si l'on veut, par suite, déduire la quantité d'antimoine du poids du sulfure d'antimoine que l'on a précipité d'une dissolution d'oxyde d'antimoine ou de chlorure d'antimoine au moyen de l'hydrogène sulfuré et que l'on a desséché à 100 degrés, on doit, après avoir pesé le sulfure d'antimoine, en dissoudre une petite quantité dans l'acide chlorhydrique concentré. S'il s'y dissout complètement avec l'aide de la chaleur en donnant naissance à un dégagement de gaz hydrogène sulfuré, on peut être sûr que le sulfure d'antimoine correspond bien au protoxyde d'antimoine; mais s'il reste du soufre insoluble, on doit déterminer par l'analyse la quantité d'antimoine que contient un certain poids de sulfure d'antimoine, et en déduire la quantité totale de l'antimoine.

Lorsque la dissolution de l'antimoine a été opérée au moyen de l'eau régale, l'antimoine est ordinairement contenu dans la dissolution à l'état d'acide antimonique, et ce n'est que rarement, lorsqu'on a employé une quantité trop faible d'acide nitrique, qu'il peut se trouver dans la dissolution une petite quantité d'oxyde d'antimoine. Si, dans une dissolution de ce genre, on précipite l'antimoine par le gaz hydrogène sulfuré, on obtient un sulfure d'antimoine qui correspond à l'acide antimonique, et qui, après avoir été desséché à 100 degrés, est anhydre; on peut, par suite, en déterminer le poids. Mais bien que ce sulfure soit seulement un mélange mécanique de deux atomes de soufre et du sulfure d'antimoine Sb^2S^3 , il est nécessaire d'y déterminer la quantité d'antimoine ou celle du soufre: en effet, on ne peut d'aucune autre manière être sûr de la composition exacte du sulfure précipité.

Pour rechercher la quantité de soufre contenue dans le sulfure d'antimoine précipité, afin d'en déduire avec exactitude celle de l'antimoine, on peut opérer de la manière suivante: On dessèche le sulfure d'antimoine conjointement avec le filtre que l'on a préalablement pesé avec exactitude, en le maintenant à 100° jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids, et après avoir ainsi desséché avec exactitude le sulfure d'antimoine, on le pèse avec le filtre, et on introduit dans un ballon tout le sulfure d'antimoine que l'on peut détacher du filtre sans le déchirer; on pèse le filtre avec la portion de sulfure d'antimoine qui y est encore adhérente, afin de déterminer exactement la quantité de sulfure d'antimoine que l'on

a employée dans l'expérience. On verse goutte à goutte de l'acide nitrique fumant dans le ballon, en opérant avec une grande précaution, afin d'éviter les soubresauts qui pourraient se produire si l'action était trop vive. On ajoute ensuite une plus grande quantité d'acide nitrique, et on additionne le tout d'une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour que l'antimoine soit complètement dissous. Si, au lieu d'acide nitrique fumant, on emploie de l'acide nitrique faible ou de l'eau régale qui ne soit pas très concentrée, il peut se dégager du sulfure d'antimoine très divisé une faible trace de gaz hydrogène sulfuré, ce que l'on doit éviter avec soin. Pour oxyder le sulfure d'antimoine, on peut cependant employer aussi un acide nitrique faible; mais on doit le chauffer presque jusqu'à l'ébullition avant de le verser sur le sulfure d'antimoine; du reste, dans ce cas aussi, on doit ajouter, soit immédiatement, soit plus tard, de l'acide chlorhydrique, afin de dissoudre complètement l'antimoine oxydé.

On fait digérer le sulfure d'antimoine avec l'eau régale jusqu'à ce qu'il ne reste plus comme résidu insoluble qu'une petite quantité de soufre de couleur jaune, ou jusqu'à ce que cette petite quantité de soufre elle-même se soit dissoute. Ordinairement, la totalité du soufre s'oxyde lorsqu'on emploie de l'acide nitrique concentré fumant. Généralement, s'il reste du soufre comme résidu, sa quantité est faible. On ajoute à la dissolution une quantité suffisante d'acide tartrique. On ne doit pas attendre longtemps avant d'ajouter cet acide : dès que le sulfure d'antimoine a digéré quelque temps avec l'eau régale et dès que le soufre est devenu de couleur jaune, on doit effectuer l'addition d'acide tartrique. Si l'on a négligé cette précaution et si l'on a laissé se déposer une petite quantité d'acide antimonique cristallin, l'acide antimonique ainsi séparé ne peut être dissous que difficilement, et ne peut même pas être dissous par l'addition d'un grand excès d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique. Mais si l'on ajoute l'acide tartrique au moment convenable, il ne se sépare jamais d'acide antimonique, même après un contact prolongé.

On ajoute une quantité d'eau suffisante; on recueille sur un très petit filtre pesé d'avance la petite quantité de soufre qui a pu rester comme résidu; on le dessèche avec soin à une température peu élevée, et on détermine son poids. On ajoute à la liqueur filtrée une dissolution de chlorure de baryum, en continuant à en ajouter tant qu'il se forme un précipité; on chauffe ensuite le tout à une température très modérée, afin que le précipité se dépose bien. On recueille ce précipité sur un filtre et on le lave. Dans ce cas, le lavage du sulfate de baryte, pour lequel il est bon d'employer de l'eau chaude, exige beaucoup de temps, à cause de la présence de l'acide nitrique. Après l'avoir fait dessécher, on le calcine, on détermine son poids, et on en déduit la quantité de soufre qui y était contenue. Lorsque, dans le traitement du sulfure d'antimoine par l'eau régale, une petite quantité de soufre est restée insoluble, on l'ajoute au soufre qui a été transformé en sulfate de baryte, et dont on a déterminé aussi la quantité. On retranche ensuite la quantité de soufre de la quantité

de sulfure d'antimoine employée, et on obtient ainsi la quantité d'antimoine contenue dans le sulfure d'antimoine.

Si la quantité d'acide tartrique que l'on ajoute à la dissolution d'antimoine est très considérable, le sulfate de baryte précipité contient une petite quantité de tartrate de baryte que l'on ne peut pas en séparer par le lavage, même lorsqu'on opère ce lavage avec le plus grand soin. Par la calcination, ce tartrate de baryte qui peut aussi contenir une très petite quantité de nitrate de baryte, se transforme en carbonate de baryte. Dans des analyses exactes, après avoir calciné, puis pesé le sulfate de baryte, on doit, par suite, le faire digérer avec de l'acide chlorhydrique étendu. On filtre la dissolution, et on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, afin de précipiter la baryte qui peut y être dissoute, à l'état de sulfate de baryte dont on détermine le poids. On en déduit la quantité de carbonate de baryte correspondant, et on en retranche le poids de celui du sulfate de baryte obtenu antérieurement. On peut aussi, après avoir traité le sulfate de baryte calciné par l'acide chlorhydrique, le calciner de nouveau et en déterminer le poids. Ce dernier moyen est même évidemment plus simple.

Le sulfure d'antimoine peut également être oxydé par l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse. On introduit le sulfure d'antimoine avec le chlorate de potasse dans un grand vase, ou mieux dans un ballon, et on y ajoute de l'acide chlorhydrique qui ne soit pas trop étendu. On laisse digérer le tout à la température ordinaire : en effet, si l'on chauffe immédiatement, il se produirait une réaction très vive qui pourrait déterminer une petite explosion. Au bout de quelque temps, lorsque le soufre, dont il se sépare généralement une petite quantité, est devenu jaune, on chauffe un peu, et on ajoute de l'acide tartrique, puis de l'eau. On recueille sur un filtre le soufre qui s'est séparé, et on opère comme il a été indiqué précédemment. L'acide tartrique ne doit pas être ajouté après, mais doit être ajouté avant l'eau, parce que l'acide antimonique, lorsqu'il s'est séparé, est souvent difficile à dissoudre de nouveau.

Pour déterminer directement, dans le sulfure d'antimoine, la quantité d'antimoine qu'il contient, on chauffe un certain poids de ce sulfure dans une atmosphère de gaz hydrogène, et on le transforme en antimoine métallique dont on détermine le poids. On opère ordinairement cette réduction dans une boule de verre aux deux extrémités de laquelle sont soudés des tubes de verre. Après que le sulfure d'antimoine obtenu a été desséché sur un filtre pesé d'avance, puis pesé avec le filtre, on détache du filtre une quantité de sulfure d'antimoine aussi grande que possible, et on l'introduit dans le tube à boule que l'on a eu soin de peser préalablement avec exactitude. On tâche d'introduire toute la matière dans la boule, et, au moyen des barbes d'une plume, on nettoie les tubes de verre soudés aux deux côtés de la boule. On pèse alors l'appareil, et on détermine ainsi la quantité de sulfure d'antimoine que l'on emploie pour l'expérience. On fait alors passer dans l'appareil un courant de gaz hydrogène bien sec, et

lorsque l'appareil en est entièrement rempli, on chauffe peu à peu la boule avec le sulfure d'antimoine qui y est contenu. Si ce sulfure d'antimoine a une composition correspondante à celle de l'oxyde d'antimoine, tout le soufre se transforme en gaz hydrogène sulfuré, et l'antimoine reste comme résidu. Mais si on opère sur un degré plus élevé de sulfuration de l'antimoine ou sur un mélange de plusieurs degrés de sulfuration du même métal, l'antimoine métallique reste également comme résidu ; mais il se sublime du soufre avant de se dégager du gaz hydrogène sulfuré. Le soufre se dépose d'abord dans la partie supérieure de la boule ; mais, par l'action continue de la chaleur et du courant de gaz hydrogène, le soufre est chassé toujours de plus en plus vers l'extrémité du tube la plus éloignée de l'appareil au moyen duquel on produit le dégagement de gaz hydrogène. Au moyen d'une petite lampe, on chasse hors du tube le soufre par sublimation, et lorsqu'on ne peut plus observer aucune sublimation de soufre ni aucun dégagement de gaz hydrogène sulfuré, on laisse refroidir le tout en continuant le dégagement de gaz hydrogène jusqu'à ce que l'appareil soit entièrement refroidi. Après le refroidissement complet, on enlève l'appareil à boule, et, après avoir déplacé le gaz hydrogène contenu dans la boule de verre au moyen d'un courant d'air atmosphérique bien sec, on détermine le poids du tube à boule. La perte de poids donne la quantité de soufre, et le résidu est l'antimoine.

On cesse de chauffer lorsqu'on ne peut plus remarquer aucune coloration brune d'un papier imprégné d'acétate de plomb que l'on place à l'extrémité du tube de verre, ou lorsque le gaz hydrogène qui se dégage ne présente plus en brûlant aucune odeur de gaz acide sulfureux, et lorsqu'une baguette de verre, humectée d'ammoniaque et placée à quelque distance de la flamme du gaz hydrogène qui se dégage, ne donne plus aucune fumée blanche.

Cette méthode ne donne un résultat exact qu'en observant les précautions convenables. On ne peut pas éviter qu'il se sublime une petite quantité d'antimoine qui se dépose à la partie supérieure de la boule, mais qui, lorsque, pendant l'opération, la boule a été chauffée à une température très élevée, peut aussi passer jusque dans le tube ; si, au contraire, on employait une température trop peu élevée, la totalité du soufre du sulfure d'antimoine pourrait ne pas en être séparée. Cette volatilisation d'une très petite quantité d'antimoine provient de ce que le sulfure d'antimoine, spécialement à l'état de sulfure de couleur rouge obtenu par la précipitation au moyen de l'hydrogène sulfuré, est légèrement volatil, et peut, pendant sa sublimation, être transformé en antimoine par le gaz hydrogène. Si on traite de la même manière par le gaz hydrogène le sulfure d'antimoine naturel de couleur noire, ou bien le sulfure d'antimoine obtenu par fusion, le phénomène indiqué est moins sensible, ou ne peut même pas être observé. — Une certaine quantité d'antimoine qui, du reste, est excessivement petite, est positivement entraînée par le gaz hydrogène ; c'est pour cette raison que l'hydrogène brûle, vers la fin de l'opé-

ration, avec une flamme qui laisse dégager des vapeurs antimoniales à peine sensibles, et c'est aussi par cette raison qu'il se dépose une trace, excessivement petite d'oxyde d'antimoine à l'extrémité du tube à laquelle le gaz brûle. Par ce motif, on obtient dans la plupart des analyses un peu moins d'antimoine que l'on ne devrait réellement en obtenir, et comme la quantité de soufre est déterminée par différence, elle est au contraire évidemment trop forte. La quantité d'antimoine qui se perd par volatilisation, ne s'élève, du reste, ordinairement qu'à un quart pour 100 lorsqu'on observe les précautions convenables ; en opérant avec moins de soin, elle peut cependant s'élever à $\frac{1}{2}$ et même à 1 pour 100. Si l'on veut que la perte d'antimoine soit aussi petite que possible, on doit chauffer, au moyen de la flamme d'une lampe à une température aussi élevée que le verre peut la supporter, une portion du tube de verre par lequel le gaz hydrogène se dégage, et qui doit être un peu long, d'un verre peu fusible, et avoir seulement un petit diamètre. L'antimoine est ainsi réduit et se dépose dans le tube. Plus on chauffe lentement le sulfure d'antimoine en commençant, moins est grande la quantité d'antimoine qui se volatilise. C'est seulement vers la fin de l'opération, et pendant peu de temps, que l'on doit chauffer fortement. L'antimoine réduit ne se réunit pas en un seul grain, mais forme plusieurs petits grains métalliques. Pour que cette opération donne des résultats aussi exacts que possible, elle ne doit pas être terminée en moins de six heures. Si l'on a chauffé pendant très longtemps le sulfure d'antimoine à une température peu élevée dans le courant de gaz hydrogène, l'antimoine réduit que l'on obtient présente des surfaces cristallines qui, par leur éclat, font paraître cet antimoine plus foncé que celui qui a été réduit à une température élevée.

La raison pour laquelle on obtient positivement par la réduction du sulfure d'antimoine, au moyen du gaz hydrogène, des résultats plus exacts qu'on ne devrait le supposer, ce qui du reste a été confirmé par un grand nombre d'expériences, vient de ce que la perte qui se produit par la volatilisation de l'antimoine est compensée par la non-décomposition d'une très petite quantité de sulfure d'antimoine qui résiste à l'action réductrice du gaz hydrogène.

Cette volatilisation d'une très petite quantité d'antimoine, dont la plus grande partie se dépose cependant dans le tube de verre qui est soudé à la boule, ne permet pas de se servir, pour opérer la réduction du sulfure d'antimoine, d'un appareil analogue à celui qui a été représenté page 105 : en effet, dans ce cas, il se dépose de l'oxyde blanc d'antimoine sur la paroi extérieure du couvercle et du creuset.

On peut, au contraire, très bien se servir de cet appareil pour chauffer le sulfure d'antimoine dans une atmosphère de gaz acide carbonique bien sec. Il perd ainsi son excès de soufre, et se transforme en sulfure d'antimoine ayant pour composition Sb^2S^3 . On ne doit d'abord chauffer que faiblement, et on ne doit faire passer le gaz acide carbonique que lentement, puis élever la température peu à peu jusqu'à 200 et même

230 degrés. Le sulfure d'antimoine n'entre pas en fusion et ne se volatilise pas; on obtient donc ainsi un résultat exact, qui est même plus exact que celui obtenu par la réduction au moyen du gaz hydrogène; mais il faut pour cela que l'opération soit conduite avec beaucoup de soin. Elle est terminée lorsque deux pesées consécutives du creuset dans l'intervalle desquelles on a exposé le creuset pendant une demi-heure à la température indiquée, ne donnent aucun changement de poids.

On obtient du reste beaucoup plus facilement un résultat qui cependant est aussi exact, en chauffant dans un bain d'air, à une température de 200 à 230 degrés, ce sulfure d'antimoine placé dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle, et en continuant à le chauffer jusqu'à ce que le poids obtenu pour deux pesées consécutives du creuset reste le même. La seule légère inexactitude qui pourrait se produire dans cette méthode, est celle qui pourrait provenir du refroidissement du creuset dans l'air atmosphérique; mais s'il se produit ainsi une oxydation, elle ne paraît pas être considérable.

Dans les deux cas, lorsqu'on chauffe dans une atmosphère d'acide carbonique, aussi bien du reste que lorsqu'on chauffe dans un bain d'air atmosphérique, le sulfure d'antimoine pour le séparer de l'excès de soufre, on doit le maintenir à la température de 200 degrés pendant un espace de temps qui ne soit pas trop court. Pour opérer la volatilisation complète de l'excès de soufre, on doit, lorsqu'on chauffe dans une même opération plus d'un gramme de sulfure d'antimoine, le maintenir à la température de 200 degrés pendant plus de dix à douze heures.

Mais la méthode la plus convenable pour déterminer dans le sulfure d'antimoine la quantité d'antimoine, consiste sans contredit à le transformer en antimoniade d'oxyde d'antimoine Sb^2O^4 , qui possède toujours une composition constante, et qui n'est ni volatil ni décomposable par la calcination au contact de l'air. On pèse pour l'analyse une certaine quantité de sulfure d'antimoine dans un creuset de porcelaine qui ne soit pas trop petit, et on y ajoute huit à dix fois autant d'acide nitrique pur concentré. Comme l'acide nitrique d'une densité de 1,52 agit trop vivement sur le sulfure d'antimoine et peut, en coulant goutte à goutte sur le sulfure d'antimoine, en déterminer l'inflammation, on l'humecte d'abord au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique d'une densité de 1,2 à 1,4; on y ajoute ensuite de l'acide nitrique d'une densité de 1,52, et on recouvre le creuset d'un couvercle de porcelaine qui soit concave ou d'un verre de montre. On évapore le tout au bain-marie et on calcine la masse blanche qui reste comme résidu, et qui est composée d'acide antimonique et d'acide sulfurique, en ayant soin d'élever la température peu à peu. L'acide sulfurique se volatilise ainsi sous forme de fumées épaisses, et après la calcination, il reste comme résidu de l'antimoniade d'oxyde d'antimoine. Pour que l'opération soit terminée, il faut que deux calcinations et deux pesées consécutives donnent le même poids.

Au moyen de cette méthode, qui a été donnée par *Bunsen*, on obtient

des résultats très exacts. Elle n'exige que peu de temps, et mérite, sous ce rapport, la préférence sur les méthodes précédemment décrites.

On peut analyser de cette manière non-seulement le sulfure d'antimoine qui correspond à l'oxyde d'antimoine, mais aussi celui qui a été obtenu par la précipitation, au moyen de l'hydrogène sulfuré, dans une dissolution qui contient de l'acide antimonique.

Lorsqu'on n'emploie pas un excès convenable d'acide nitrique, et lorsque le sulfure d'antimoine contient une très grande quantité de soufre, on obtient, par la calcination, du verre d'antimoine fondu (combinaison du sulfure et de l'oxyde d'antimoine) : c'est ce qui arrive toujours lorsque le soufre n'est pas transformé complètement par oxydation en acide sulfurique.

Une autre méthode, plus commode, mais plus coûteuse, qui a été également indiquée par *Bunsen*, est celle dans laquelle on effectue l'oxydation du sulfure d'antimoine au moyen du bioxyde de mercure. Si on mélange dans un creuset de porcelaine le sulfure d'antimoine à analyser avec la quantité de bioxyde de mercure exactement nécessaire à son oxydation ou avec six fois son poids de bioxyde de mercure, et si on porte le mélange jusqu'au rouge, il se produit, par la première action de la température rouge, une action si vive, que la plus grande partie du mélange est projetée hors du creuset, et après la calcination, l'antimoine resté comme résidu sous forme de verre d'antimoine fondu. Mais si on emploie trente fois autant de bioxyde de mercure et si on chauffe le mélange dans un creuset de porcelaine d'abord faiblement, en élevant ensuite peu à peu la température, l'oxydation s'opère tout à fait tranquillement. Pour analyser un sulfure d'antimoine qui a été obtenu par précipitation dans une dissolution qui contenait de l'acide antimonique, on doit employer quarante ou cinquante fois autant de bioxyde de mercure. On ne doit, du reste, chauffer d'abord que faiblement, parce que, si l'on chauffait tout de suite trop fortement, il se produirait une réaction trop vive. Il n'est cependant pas possible de chasser complètement l'excès de bioxyde de mercure au moyen d'une lampe ordinaire : il faut employer une petite soufflerie ou un chalumeau à gaz. Pour que l'opération soit terminée et pour que le résultat soit exact, il faut que deux calcinations et deux pesées consécutives donnent le même poids.

Dans la transformation du sulfure d'antimoine en antimoniate d'oxyde d'antimoine par oxydation, tant au moyen de l'acide nitrique qu'au moyen du bioxyde de mercure, le creuset de porcelaine n'est pas attaqué.

On a quelquefois besoin de déterminer la proportion d'antimoine dans un sulfure d'antimoine qui est mélangé d'une quantité très grande de soufre. C'est ce qui a lieu lorsque l'antimoine est en dissolution dans le sulfure d'ammonium, ou lorsqu'on l'a obtenu à l'état de dissolution dans le sulfure de sodium en le faisant fondre avec du carbonate de soude et du soufre et en ajoutant de l'eau, et lorsqu'on le précipite ensuite de la dissolution au moyen d'un acide très étendu.

Dans ce cas, on peut bien déterminer l'antimoine dans le sulfure d'antimoine par la réduction au moyen du gaz hydrogène ; mais il vaut mieux chauffer le sulfure d'antimoine à une température de 200 degrés dans un courant de gaz acide carbonique, ou bien dans un bain d'air, conformément à ce qui a été indiqué précédemment. La quantité d'oxyde d'antimoine, contenue dans un sulfure d'antimoine ainsi obtenu, ne doit pas, au contraire, être déterminée par oxydation au moyen de l'acide nitrique ou au moyen du bioxyde de mercure, à l'état d'antimoniate d'oxyde d'antimoine.

Un sulfure d'antimoine, qui est ainsi mélangé d'une grande quantité de soufre, peut du reste facilement être séparé de la totalité ou du moins de la plus grande partie de ce soufre en le faisant digérer à la température ordinaire avec du sulfure de carbone, ainsi que *Bunsen* l'a indiqué. On laisse le sulfure d'antimoine sur le filtre et sur l'entonnoir sur lesquels on l'a recueilli, et on assujettit l'entonnoir, au moyen d'un bouchon percé d'un trou, sur un flacon. L'appareil étant ainsi disposé, on verse du sulfure de carbone sur le sulfure d'antimoine, et on recouvre bien l'entonnoir. Le sulfure de carbone reste de cette manière pendant longtemps en contact avec le sulfure d'antimoine, et dissout presque tout le soufre qui y est mélangé. Au bout de quelque temps, on soulève un peu le bouchon du flacon, afin de laisser le sulfure de carbone s'écouler. On peut obtenir de nouveau ce dernier à l'état pur et l'utiliser dans le même but, en fermant le flacon avec un bouchon dans lequel passe un tube de verre courbé deux fois à angle droit ; on place le flacon dans de l'eau chaude, et on recueille le sulfure de carbone, qui passe à la distillation, dans un flacon qui est entouré d'eau froide. Lorsque, en distillant ainsi le sulfure de carbone, il ne reste comme résidu qu'une très petite quantité de soufre, le sulfure d'antimoine peut être employé pour l'analyse.

Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique le degré de sulfuration le plus élevé de l'antimoine, il se dégage du gaz hydrogène sulfuré, et il se sépare du soufre qui, par une longue digestion à chaud avec l'acide chlorhydrique, prend une couleur jaune. Si on le recueille sur un filtre pesé d'avance, et si on le lave d'abord avec de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide chlorhydrique et de l'acide tartrique, puis avec de l'eau pure, on peut déduire du poids de ce soufre la quantité du sulfure d'antimoine, et même celle de l'acide antimonique. La quantité de ce soufre s'élève aux deux cinquièmes de celle du soufre qui est contenu dans le persulfure d'antimoine.

Cette méthode doit surtout être employée dans l'analyse des sulfosels que forme le degré de sulfuration le plus élevé de l'antimoine, en se combinant avec les sulfures alcalins. On les fait digérer avec l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que le soufre qui s'est séparé soit devenu de couleur jaune. Dans la liqueur filtrée qui contient l'antimoine à l'état d'oxyde d'antimoine, on peut toujours du reste déterminer l'antimoine.

Lorsque l'antimoine existe dans une liqueur à l'état d'oxyde d'antimoine, on peut en déterminer indirectement la quantité en ajoutant à la dissolution une dissolution de sesquichlorure d'or, et en déduisant de la quantité d'or réduit la quantité de l'oxyde d'antimoine. Au lieu d'une dissolution de sesquichlorure d'or, il ne faut pas employer une dissolution de chlorure double d'or et de sodium ou de chlorure double d'or et d'ammonium; en outre, l'oxyde d'antimoine doit être en dissolution dans l'acide chlorhydrique, et la dissolution ne doit pas contenir un excès considérable de cet acide. Après avoir mélangé les liqueurs ensemble, on laisse reposer le tout pendant plusieurs jours dans un endroit légèrement chaud. S'il n'y a pas un excès d'acide chlorhydrique, il se sépare, outre l'or réduit, de l'acide antimonique, et lorsque l'acide antimonique s'est séparé, on ne peut le dissoudre de nouveau qu'avec beaucoup de difficulté, même en ajoutant de très grandes quantités d'acide chlorhydrique. On doit, par suite, éviter sa séparation en ajoutant de l'acide chlorhydrique avant de mélanger les deux liqueurs. Au bout de plusieurs jours, on recueille sur un filtre l'or réduit; mais on doit avoir soin de conserver, pendant quelques jours encore, la liqueur filtrée contenant l'excès de sesquichlorure d'or, afin de voir s'il ne s'en sépare pas de nouveau une petite quantité d'or. Pour opérer le lavage de l'or réduit, on doit employer l'acide chlorhydrique. L'or réduit, ainsi purifié, est calciné, puis pesé.

Si, avec l'or, il s'est séparé de l'acide antimonique, on les recueille tous deux sur un filtre; on les introduit dans un creuset de Hesse ou dans un creuset de porcelaine. On chauffe légèrement, d'abord pour dessécher le tout, puis pour opérer la combustion du filtre; on recouvre le tout d'une couche de nitrate et de carbonate alcalin, et on calcine avec beaucoup de soin, au moyen d'un petit chalumeau à gaz, à une température assez élevée pour que l'or puisse fondre en un culot. Après le refroidissement, on brise le creuset; on sépare le culot de la scorie et on pèse le culot. — Dans tous les cas, même lorsqu'on n'a pu observer aucune séparation d'acide antimonique, l'or, après avoir été préalablement calciné, puis pesé, doit être traité de cette manière, afin de s'assurer s'il ne se produit ainsi aucune diminution de poids.

De nombreuses expériences ont démontré que le dosage de l'oxyde d'antimoine au moyen du sesquichlorure d'or peut donner des résultats exacts; mais la réduction de l'or présente souvent de l'incertitude. Il paraît cependant incontestable que cela doit provenir de ce que l'on emploie une dissolution de sesquichlorure d'or à laquelle on a ajouté une trop grande quantité de chlorure de sodium ou de chlorure de potassium, ou bien un trop grand excès d'acide chlorhydrique, ou bien de ce que l'acide chlorhydrique que l'on a ajouté était trop concentré. Lorsqu'on emploie une dissolution d'or de cette espèce, la réduction de l'or devient très difficile, parce qu'elle est entravée par l'affinité du sesquichlorure d'or pour les chlorures alcalins, ou bien pour l'acide chlorhydrique (page 369).

Lorsque, dans une liqueur très étendue, on doit déterminer ainsi au moyen du sesquichlorure d'or la quantité d'antimoine qui s'y trouve, et lorsque la liqueur contient en même temps de l'acide chlorhydrique, ce qui a presque toujours lieu, on ne doit pas concentrer la liqueur par évaporation. Avec les vapeurs d'acide chlorhydrique, il se volatiliserait du perchlorure d'antimoine; cette volatilisation de perchlorure d'antimoine n'a cependant lieu surtout que lorsqu'on effectue la concentration à une température trop élevée.

SÉPARATION DE L'ANTIMOINE ET DES AUTRES MÉTAUX.

Pour séparer, dans les alliages de l'antimoine, ce métal des autres métaux, on se servait autrefois de l'acide nitrique. La combinaison oxygénée de l'antimoine, qui se produisait ainsi, restait insoluble, tandis que les combinaisons oxygénées des métaux alliés à l'antimoine se dissolvaient dans l'acide nitrique. Mais, en employant l'acide nitrique pour séparer l'antimoine des autres métaux, on n'obtient pas des résultats aussi exacts que lorsqu'on se sert du même acide pour séparer l'étain des autres métaux. En effet, l'oxyde d'antimoine et l'acide antimonique qui se produisent tous deux par l'action de l'acide nitrique sur l'antimoine, ne sont pas aussi insolubles dans cet acide que le bioxyde d'étain : c'est pour cela que la liqueur filtrée tient en dissolution, outre les oxydes étrangers, des traces assez fortes d'antimoine. L'analyse des alliages d'antimoine au moyen de l'acide nitrique donne cependant un résultat suffisamment exact pour les besoins de l'industrie; mais cette méthode ne peut pas être employée pour l'analyse scientifique des alliages qui contiennent de l'antimoine.

Lorsqu'on oxyde, au moyen de l'acide nitrique, de l'antimoine métallique ou des alliages d'antimoine, lorsqu'on évapore ensuite jusqu'à complète siccité la masse oxydée et lorsqu'on réitère plusieurs fois le traitement par l'acide nitrique, puis l'évaporation, on peut arriver enfin à ce que, par l'action de l'acide nitrique sur la masse évaporée, il ne se dissolve plus d'acide antimonique. Mais ce moyen de rendre l'antimoine tout à fait insoluble dans l'acide nitrique et de le séparer ainsi des autres métaux, ne doit pas être employé, parce qu'il exige un temps trop long.

Séparation de l'antimoine et de l'étain.

Les combinaisons oxydées de l'antimoine et de l'étain se comportent avec les réactifs d'une manière tellement analogue, que leur séparation présente un certain degré de difficulté. Or ces deux métaux sont fréquemment alliés ensemble et se rencontrent fréquemment ensemble dans des alliages, en sorte que leur séparation paraît précisément importante à opérer. Il y a déjà longtemps que différents chimistes se sont occupés de ce sujet, et il a été proposé, pour effectuer cette séparation, un grand nombre de méthodes qui donnent des résultats plus ou moins exacts.

La méthode de séparation la plus ancienne est celle de *Chaudet*. Dans cette méthode, on effectue la séparation des deux métaux au moyen de l'acide chlorhydrique, ce qui ne réussit que lorsque la présence d'une grande quantité de protochlorure d'étain affaiblit l'action que l'acide peut exercer sur l'antimoine. On doit s'assurer d'abord que l'alliage ne contient pas d'autres métaux que l'antimoine et l'étain, et déterminer approximativement le rapport dans lequel les deux métaux se trouvent dans l'alliage. On obtient très facilement ce dernier résultat en faisant fondre rapidement une partie de l'alliage à analyser avec vingt parties d'étain, en passant la masse fondue au laminoir et en la faisant bouillir pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le résidu insoluble représente approximativement la quantité d'antimoine contenue dans l'alliage. On fait ensuite fondre avec beaucoup de précaution l'alliage à analyser avec une quantité d'étain pur assez grande pour que, dans le nouvel alliage, l'étain soit à l'antimoine dans le rapport de vingt à un. Pour effectuer la fusion, on enveloppe dans du papier les poids relativement convenables d'alliage et d'étain, puis on place le tout dans un petit creuset; pour empêcher toute oxydation, on le recouvre d'une couche de charbon pulvérisé, puis on maintient au rouge pendant dix minutes. On laisse refroidir le creuset; on détache le culot métallique; on le réduit en lame et on coupe la lame en plusieurs morceaux. On enveloppe de nouveau le tout dans du papier, et, après avoir mis par-dessus une couche de charbon pulvérisé, on maintient de nouveau en fusion pendant aussi longtemps qu'auparavant. Cette nouvelle fusion est nécessaire pour obtenir un alliage homogène. Après avoir détaché avec beaucoup de soin le culot du creuset, on le réduit en une lame très mince, et on coupe cette lame en plusieurs morceaux au moyen de ciseaux. On en prend un poids déterminé suffisant pour pouvoir en opérer l'analyse, et on le fait bouillir dans un ballon avec un excès d'acide chlorhydrique concentré pendant au moins deux heures et demie. On étend d'eau la liqueur, et on recueille sur un filtre pesé d'avance l'antimoine qui est à un état de très grande division, et, sans ôter cet antimoine du filtre, on le dessèche et on le pèse. On obtient la quantité de l'étain par différence.

Si, en même temps que l'antimoine et l'étain, il y a encore dans l'alliage d'autres métaux, cet alliage, traité par l'acide nitrique, peut donner des résultats tout différents; mais il peut se trouver, en même temps que l'antimoine et l'étain, une grande quantité de plomb, sans que cela nuise à l'exactitude du résultat.

Pour opérer la détermination des quantités respectives de l'antimoine et de l'étain lorsque ces deux métaux se rencontrent ensemble, *Gay-Lussac* a proposé la méthode suivante : Si les deux métaux existent en même temps dans une dissolution qui contient de l'acide chlorhydrique, et si on connaît la somme des quantités des deux métaux qui s'y trouvent, on ajoute à la dissolution un excès d'acide chlorhydrique (si cette dissolution n'en contient pas déjà un excès); puis on y introduit une lame d'étain bien

pur, qui précipite l'antimoine sous forme d'une poudre noire. La précipitation ne pourrait pas être effectuée complètement à la température ordinaire, ou du moins elle exigerait à cette température beaucoup de temps; mais lorsqu'on chauffe très légèrement, elle s'opère complètement, pourvu que l'on ait seulement soin de maintenir dans la liqueur un excès d'acide. On recueille ensuite l'antimoine sur un filtre pesé d'avance, on le lave et on le dessèche en le maintenant à une température un peu élevée jusqu'à ce que son poids reste fixe. On obtient la quantité de l'étain par différence.

Si les deux métaux existent ensemble dans une dissolution, et si on ne connaît pas la somme de leurs quantités respectives, on peut, dans une portion déterminée de la dissolution, précipiter les deux métaux en même temps au moyen du zinc, et dans une autre portion, déterminer au moyen de l'étain la quantité de l'antimoine.

Si c'est un alliage d'antimoine et d'étain que l'on doit analyser, on en détermine le poids et on le dissout ensuite dans de l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute peu à peu de petites quantités d'acide nitrique.

Dans la méthode de *Gay-Lussac*, ainsi que dans celle de *Chaudet*, on ne détermine que l'antimoine directement; mais on peut, en modifiant la méthode de *Chaudet* conformément aux indications de *Levol*, déterminer aussi l'étain directement. Pour y arriver, on dissout l'alliage des deux métaux dans l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse; on précipite dans la dissolution les deux métaux au moyen du zinc métallique, et, sans décanter la dissolution de chlorure de zinc, on traite le tout par l'acide chlorhydrique concentré. L'antimoine reste insoluble; mais l'étain se dissout, et peut ensuite être précipité de la dissolution au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Elsner a fait observer que cette méthode ne devait pas être exacte, parce que, en même temps que l'étain, l'acide chlorhydrique devait aussi dissoudre de l'antimoine; mais *Levol* a objecté avec raison à cette observation que la présence du chlorure de zinc diminue considérablement l'action dissolvante que l'acide chlorhydrique exerce sur l'antimoine.

La méthode la plus convenable pour séparer les deux métaux l'un de l'autre, est la suivante : On divise l'alliage en fragments aussi petits que possible, et on le traite avec précaution, dans un verre, par de l'acide nitrique concentré pur, d'une pesanteur spécifique de 1,4 (un acide nitrique tout à fait concentré, d'une pesanteur spécifique de 1,5, n'attaquerait pas l'alliage), qui l'attaque avec force et en détermine l'oxydation. Lorsque l'oxydation est opérée, on chasse l'excès d'acide en chauffant légèrement, puis on évapore jusqu'à siccité. Les oxydes qui restent après l'évaporation, sont d'abord calcinés très légèrement, ou plutôt chauffés un peu au-dessous du rouge; le résidu de cette calcination est ensuite fondu dans un creuset d'argent avec un excès considérable d'hydrate de soude pur, et maintenu pendant quelque temps en fusion à une température rouge. Après le refroidissement, on détrempe la masse avec de l'eau; on nettoie complètement le creuset avec de l'eau pour en détacher tout ce

qui aurait pu rester adhérent à ses parois, et on verse le tout dans un grand verre. On laisse digérer le tout pendant quelque temps, afin de laisser l'antimoniade de soude peu soluble se déposer. Le stannate de soude dans lequel l'acide stannique est à l'état de bioxyde d'étain α , est alors complètement dissous dans l'eau. Si l'on voulait, pour opérer la séparation du stannate de soude et de l'antimoniade de soude, se servir ainsi seulement de l'eau, on obtiendrait un résultat qui serait assez loin d'être exact, parce que l'antimoniade de soude n'est pas entièrement insoluble dans l'eau. En outre, si, après avoir séparé par filtration la dissolution de stannate de soude, on voulait opérer le lavage de l'antimoniade de soude, la liqueur qui passerait au travers du filtre serait opaline, ce que l'on ne pourrait empêcher, jusqu'à un certain point, qu'en ajoutant à l'eau de lavage une petite quantité de carbonate de soude.

Mais on obtient un résultat exact lorsqu'on se sert d'alcool pour opérer la séparation des deux sels. Après avoir complètement détaché la masse fondue contenue dans le creuset d'argent et avoir versé le tout dans un verre avec une grande quantité d'eau, on ajoute à la dissolution aqueuse ainsi obtenue une quantité d'alcool, d'un poids spécifique de 0,833, telle que le rapport du volume de l'alcool à celui de l'eau employée soit de 1 à 3. On mélange avec soin le tout, et on laisse reposer pendant quelque temps. Le stannate de soude reste complètement dissous dans l'alcool, tandis que la totalité de l'antimoniade de soude se dépose. En outre, le carbonate de soude qui a pris naissance pendant la fusion, reste dissous dans l'alcool étendu, ainsi que l'hydrate de soude en excès. La liqueur est complètement claire et se laisse bien filtrer. L'antimoniade de soude doit être lavé d'abord avec un mélange de parties égales d'eau et d'alcool d'une pesanteur spécifique de 0,833, et enfin avec un mélange d'un volume d'eau et de 3 volumes d'alcool de la force indiquée, en continuant le lavage jusqu'à ce qu'une petite quantité de la liqueur filtrée, rendue acide au moyen d'une petite quantité d'acide sulfurique étendu et additionnée d'une dissolution d'hydrogène sulfuré, ne donne plus, par un contact prolongé, aucun précipité de sulfure jaune d'étain. Le lavage s'opère bien mieux lorsque l'alcool étendu au moyen duquel on l'opère, tient en dissolution une très petite quantité de carbonate de soude.

Il faut du reste avoir soin d'employer de l'alcool qui présente exactement la force indiquée. Si l'on se servait d'alcool d'une force moindre, il se dissoudrait, outre le stannate de soude, une petite quantité d'antimoniade de soude. C'est ce qui a spécialement lieu lorsque, pour opérer le lavage de l'antimoniade de soude, on emploie de l'alcool très faible : il faut, pour ce lavage, employer de l'alcool plus concentré que celui qui a servi à dissoudre le stannate de soude. — Mais si, d'autre part, on emploie de l'alcool trop concentré, de manière que la plus grande partie du carbonate de soude qui s'est produit pendant la fusion reste insoluble, une quantité considérable de stannate de soude reste également insoluble, en sorte que cela peut souvent déterminer une perte de 8 à 9 pour 100.

On expose pendant quelque temps à une faible élévation de température la dissolution alcaline de stannate de soude, afin d'en chasser la plus grande partie de l'alcool; on y ajoute ensuite de l'eau et on la sursature par l'acide sulfurique étendu, qui précipite le bioxyde d'étain. Mais on obtient des résultats qui présentent plus de certitude en employant le gaz hydrogène sulfuré, qui précipite l'étain à l'état de sulfure d'étain que l'on transforme en bioxyde d'étain en le calcinant au contact de l'air (page 385).

Il n'est pas possible de déduire avec certitude du poids de l'antimoniate de soude celui de l'antimoine. On peut bien, par le procédé indiqué, obtenir l'antimoniate de soude exempt de stannate de soude; mais on ne peut pas l'obtenir exempt de carbonate de soude. Il faut traiter cet antimoniate de soude sur le filtre même sur lequel on l'a recueilli, par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique, et en opérer ainsi la dissolution. On doit commencer par fixer hermétiquement, au moyen d'un bouchon percé d'un trou, le col de l'entonnoir sur un flacon, afin que la liqueur acide puisse rester plus longtemps en contact avec l'antimoniate de soude, ce qui facilite la dissolution du sel dans la liqueur acide. On lave ensuite le filtre avec un mélange d'acide chlorhydrique étendu et d'acide tartrique, jusqu'à ce que la liqueur filtrée, traitée par l'hydrogène sulfuré, ne donne plus au bout de quelque temps aucune trace de précipité de sulfure rouge d'antimoine. Dans la dissolution, on précipite l'antimoine à l'état de sulfure d'antimoine au moyen du gaz hydrogène sulfuré, et, dans le sulfure d'antimoine ainsi obtenu, on détermine la proportion d'antimoine.

Si l'on observe bien toutes les précautions indiquées, cette méthode donne des résultats exacts. Un inconvénient qu'elle présente et que l'on ne peut pas éviter, est la nécessité d'employer un creuset d'argent. Le sulfure d'étain précipité contient, par suite, quelquefois une très légère trace de sulfure d'argent de couleur noire. Il ne se produit cependant pas de sulfure d'argent lorsque la précipitation du bioxyde d'étain a eu lieu au moyen de l'acide sulfurique.

Si l'étain et l'antimoine se trouvaient simultanément dans une dissolution, et s'ils en ont été précipités tous deux à l'état de sulfures au moyen du gaz hydrogène sulfuré, on doit recueillir les sulfures sur un filtre pesé d'avance, les dessécher et les peser avec le filtre, en détacher du filtre la plus grande quantité possible; et la traiter dans un verre par de l'acide nitrique concentré d'une densité de 1,5. En évaporant le tout jusqu'à siccité, on obtient une masse solide dans laquelle les sulfures sont transformés en oxydes. On ajoute de l'hydrate de soude à la masse évaporée, et on détache le tout avec de l'eau, afin de le transvaser dans un creuset d'argent; on évapore jusqu'à siccité, et on fait fondre le résidu de la dessiccation avec un excès d'hydrate de soude. On opère ensuite comme nous l'avons déjà indiqué. On doit cependant observer que, dans ce cas, on peut encore bien moins déduire du poids de l'antimoniate

de soude obtenu la quantité de l'antimoine, parce qu'il contient du sulfate de soude.

Si la substance dans laquelle l'étain et l'antimoine se trouvent ensemble n'est pas un alliage, mais si elle contient ces deux métaux à l'état de sulfures, mélangés avec une grande quantité de soufre, ainsi qu'on les obtient lorsqu'on les précipite, au moyen d'un acide très étendu, de leur dissolution dans le sulfure d'ammonium ou dans le sulfure de sodium, on doit dessécher dans un creuset de porcelaine les sulfures précipités, et les maintenir ensuite dans le même creuset à une température un peu élevée qui, cependant, ne doit pas monter jusqu'à 200 ou 250 degrés, et faire passer en même temps sur ces sulfures un courant de gaz hydrogène. On peut se servir pour cela de l'appareil représenté page 105. En opérant ainsi, le soufre qui est mélangé avec les sulfures, et une portion même du soufre qui entrait dans la composition de ces sulfures, est chassé. Après avoir ainsi traité les sulfures, on les soumet dans le creuset de porcelaine à l'action de l'acide nitrique concentré, conformément à ce qui vient d'être indiqué, et on fait fondre la masse oxydée dans un creuset d'argent avec de l'hydrate de soude.

- Séparation de l'antimoine, du mercure, de l'argent, du cuivre, du bismuth, du plomb, du cadmium, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse, et en outre de l'or et du platine.

Les oxydes qui peuvent être précipités par le gaz hydrogène sulfuré dans des dissolutions acides, peuvent être séparés en grande partie des oxydes de l'antimoine au moyen du sulfure d'ammonium dans lequel tous les degrés de sulfuration de l'antimoine sont solubles. On peut aussi séparer des oxydes de l'antimoine, par le même procédé, les oxydes métalliques qui ne sont précipités à l'état de sulfures par le sulfure d'ammonium que dans des dissolutions neutres ou alcalines. On opère de la manière suivante : La combinaison, qui peut être sous forme de métal ou bien sous forme d'oxyde, est traitée dans un petit ballon par l'acide chlorhydrique concentré, afin d'en opérer la dissolution; si elle n'est pas entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique, ainsi que cela arrive presque toujours, on emploie, au lieu de cet acide, l'eau régale. La dissolution concentrée est sursaturée dans le ballon même par l'ammoniaque, qui produit presque toujours un précipité très abondant, puisqu'elle précipite la presque totalité des oxydes dissous. On ajoute ensuite une quantité de sulfure d'ammonium suffisante pour dissoudre l'antimoine; puis on ferme le ballon. Ordinairement, il se produit ainsi à la température ordinaire un précipité volumineux, brun-noirâtre, ce qui vient de ce qu'une très grande partie du sulfure d'antimoine formé se sépare d'abord en même temps que les sulfures insolubles; mais, en faisant digérer le tout à une température peu élevée, le précipité devient toujours de moins en moins volumineux, et sa couleur devient de plus en plus noire.

Plus est grande la quantité de soufre que contient le sulfure d'ammonium, et plus, par conséquent, le sulfure d'ammonium est de couleur jaune, mieux la séparation s'opère, parce qu'alors le sulfure d'antimoine se dissout plus facilement. Il est donc souvent convenable d'ajouter au sulfure d'ammonium une petite quantité de soufre pulvérisé. Lorsqu'il n'y a ni manganèse, ni zinc, ni cadmium, et lorsque le précipité est complètement noir, on peut laisser refroidir le tout et filtrer après avoir ajouté de l'eau. La filtration et le lavage doivent se suivre immédiatement sans interruption; en outre, on ne doit pas, pour le lavage, employer de l'eau pure, mais on doit employer de l'eau additionnée d'une petite quantité de sulfure d'ammonium. La liqueur filtrée contient tout l'antimoine à l'état de sulfure d'antimoine; on précipite ce dernier par l'acide chlorhydrique étendu ou par l'acide acétique, en ayant soin d'ajouter une quantité d'acide suffisante pour que la dissolution devienne légèrement acide, et de ne pas ajouter en une seule fois toute la quantité d'acide nécessaire, mais de l'ajouter seulement peu à peu.

Le sulfure d'antimoine ainsi obtenu est mélangé de soufre qui provient de la décomposition de l'excès de sulfure d'ammonium. On laisse digérer la liqueur avec le précipité à une température peu élevée, jusqu'à ce qu'elle ne sente presque plus le gaz hydrogène sulfuré; on recueille le sulfure d'antimoine sur un filtre pesé d'avance et on le dessèche. Lorsqu'il est bien desséché, on le pèse et on l'analyse par une des méthodes qui ont été indiquées précédemment. La meilleure méthode, dans ce cas, est de chauffer dans un courant de gaz acide carbonique ou dans un bain d'air le sulfure d'antimoine placé dans un creuset de porcelaine (page 413). Si on veut y déterminer la quantité de l'antimoine en le transformant en antimoniade d'oxyde d'antimoine au moyen de l'acide nitrique concentré, on doit commencer par le séparer, au moyen du sulfure de carbone, de la plus grande partie du soufre qui y était mélangé. — Les sulfures précipités par le sulfure d'ammonium sont traités par l'acide nitrique ou par l'eau régale, et séparés l'un de l'autre par les méthodes qui ont été indiquées précédemment.

On doit observer ici qu'il est nécessaire de dissoudre dans un acide, et spécialement dans l'acide chlorhydrique, la combinaison à analyser, et de sursaturer la dissolution par l'ammoniaque avant de traiter par le sulfure d'ammonium; cela est également nécessaire lorsque la combinaison est oxydée. Même lorsque la substance est en poudre fine, on ne doit pas la soumettre immédiatement à l'action du sulfure d'ammonium, parce que les oxydes, lorsqu'ils sont entièrement secs, ne se transforment pas ou ne se transforment que très incomplètement en sulfures par l'action du sulfure d'ammonium.

Si la combinaison n'est que peu soluble, ou si elle est même entièrement insoluble dans les acides, on doit la faire fondre avec une quantité sextuple d'un mélange de parties égales de soufre et de carbonate de soude. On opère la fusion dans un creuset de porcelaine, en obser-

vant les indications que nous avons données page 390 pour l'analyse des combinaisons de l'étain. La masse fondue doit également être soumise à un traitement analogue à ce qui a été prescrit pour les combinaisons analogues de l'étain. On précipite, au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, le sulfure d'antimoine dissous dans le sulfure de sodium, de la même manière que lorsqu'il est dissous dans le sulfure d'ammonium.

Les métaux qui peuvent être ainsi séparés de l'antimoine, soit par le traitement au moyen du sulfure d'ammonium, soit par la fusion avec le sulfure de sodium, sont le manganèse, le fer, le zinc, le cobalt, le cadmium, le plomb, le bismuth, l'argent et le mercure. Lorsque c'est le mercure qui est allié à l'antimoine, la séparation ne peut être opérée qu'au moyen du sulfure d'ammonium, et ne peut pas être opérée au moyen du sulfure de sodium; en outre, on doit, après avoir agité le sulfure d'ammonium, laisser refroidir complètement le tout et laisser digérer pendant quelque temps avec du sulfure d'ammonium avant de filtrer. Mais, lorsque le mercure et l'antimoine existent dans une dissolution à l'état de perchlozures, il vaut mieux les séparer au moyen de l'acide phosphoreux (page 282) : le chlorure de mercure se précipite entièrement, même si la dissolution contient de l'acide tartrique. — Le cuivre ne peut pas être séparé complètement de l'antimoine au moyen du sulfure d'ammonium, ni même au moyen du sulfure de sodium, et le nickel encore bien moins. Lorsqu'on traite par l'eau régale un alliage d'argent et d'antimoine ou par l'acide chlorhydrique un mélange des oxydes de ces deux métaux, l'argent reste insoluble à l'état de chlorure d'argent. On sépare bien mieux le fer de l'antimoine au moyen du sulfure d'ammonium que par la fusion avec le sulfure de sodium, parce qu'une portion du sulfure de fer reste longtemps en dissolution ou en suspension dans la dissolution aqueuse de sulfure de sodium, ce qui la colore en vert. L'or et le platine ne peuvent être séparés complètement de l'antimoine, ni au moyen du sulfure d'ammonium, ni au moyen du sulfure de sodium, parce que les sulfures de ces métaux sont, comme le sulfure d'antimoine, solubles dans le sulfure d'ammonium.

On peut aussi séparer l'antimoine de la plupart des autres métaux par la méthode suivante : On soumet un poids déterminé de l'alliage métallique à l'action d'un courant de gaz chlore, en se servant pour cela d'un appareil comme celui qui a été représenté page 296. On doit, si on le peut, employer l'alliage à l'état pulvérulent; si l'alliage ne peut pas être réduit en poudre, on l'emploie en morceaux aussi petits que possible. La boule D, à laquelle des tubes de verre sont soudés des deux côtés, est pesée, une première fois avant et une seconde fois après l'introduction de l'alliage à analyser; on dispose ensuite l'appareil comme cela a été indiqué page 296, en ayant soin de remplir le récipient E d'une faible dissolution d'acide tartrique additionnée d'acide chlorhydrique. Lorsque l'appareil est plein de gaz chlore, on chauffe la boule de verre avec beaucoup de précaution. Les

métaux se transforment ainsi en chlorures dont on sépare par la distillation le chlorure volatil d'antimoine qui est décomposé par la liqueur contenue dans le récipient. L'acide tartrique et l'acide chlorhydrique, lorsqu'ils sont tous deux en quantité suffisante, empêchent la liqueur de devenir laiteuse. Lorsqu'il ne se volatilise plus rien, on laisse refroidir la boule.

Dans les analyses de cette espèce, il est une circonstance dont on doit tenir compte surtout : c'est que, à la température ordinaire, la plupart des alliages de l'antimoine ne sont pas attaqués ; mais dès que l'on commence à chauffer l'alliage, il absorbe en une seule fois une quantité de gaz chlore si grande, qu'il devient tout de suite incandescent. Aussitôt que, par suite, on observe l'incandescence d'une portion de l'alliage, on doit cesser immédiatement de chauffer.

Lorsque l'opération est terminée, on opère au point G la section du tube D au moyen d'un trait de lime, afin d'en séparer la partie du tube qui est recourbée à angle droit, et on opère complètement le lavage de cette portion du tube avec de l'eau que l'on réunit ensuite avec la liqueur qui se trouve dans le récipient. Après avoir étendu le tout d'une quantité convenable d'eau, on précipite, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, l'antimoine à l'état de sulfure d'antimoine. On pèse les chlorures qui sont restés dans la boule de verre, afin d'en déterminer la quantité ; on ne peut cependant pas arriver à un bon résultat lorsque l'alliage contient du cuivre ou d'autres métaux dont la quantité ne peut pas être déduite du poids des chlorures obtenus. Pour effectuer, du reste, l'analyse du mélange de chlorures qui reste dans la boule, on doit opérer conformément à ce qui a été indiqué dans ce qui précède. Si, avec les autres chlorures, la boule D contient du chlorure d'argent, on traite le mélange des chlorures par de l'eau additionnée d'une petite quantité d'acide, et de préférence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique ; on ajoute une grande quantité d'eau ; on chauffe le tout et on filtre pour séparer la liqueur du chlorure d'argent dont on détermine la quantité. Dans la liqueur, on précipite ensuite les autres métaux par les méthodes indiquées précédemment, et on détermine leur poids. — On peut séparer de cette manière l'antimoine du cobalt, du nickel, du plomb, du cuivre, de l'argent, du platine et de l'or. Mais lorsqu'il y a du plomb, on doit avoir soin de ne pas chauffer trop fortement la boule.

Cette méthode ne doit cependant pas autant être recommandée que les méthodes précédemment décrites, dans lesquelles on précipite l'antimoine de ses dissolutions au moyen du gaz hydrogène sulfuré, ou bien on le dissout dans un excès de sulfure d'ammonium ou de sulfure de sodium ; mais elle doit, ainsi qu'on le démontrera encore plus tard, être préférée à toutes les autres lorsqu'on veut séparer le sulfure d'antimoine des autres sulfures. En effet, les alliages métalliques sont décomposés par le chlore plus difficilement que les sulfures, et dans l'analyse de beaucoup d'alliages, il arrive même souvent que les chlorures qui restent comme résidu recou-

vrent, lorsqu'ils sont fusibles, les petites portions de l'alliage qui n'ont pas encore été décomposées, et les protègent contre l'action ultérieure du gaz chlore : c'est ce qui arrive surtout lorsque l'alliage n'a pas pu être réduit en poudre.

Lorsque les combinaisons de l'acide antimonique et de l'oxyde d'antimoine avec les autres oxydes métalliques que l'on doit analyser ne peuvent pas être dissoutes dans les acides, et lorsqu'on ne peut pas les décomposer en les faisant fondre avec du carbonate de soude et du soufre, ainsi que cela arrive, par exemple, lorsqu'elles contiennent du bioxyde de cuivre ou de l'oxyde de nickel, on peut, pourvu que l'oxyde combiné avec l'antimoine puisse être réduit à l'état métallique par le gaz hydrogène à une température élevée, transformer la combinaison, au moyen du gaz hydrogène, en un alliage que l'on soumet à l'action du gaz chlore, conformément à ce qui vient d'être indiqué. On ne doit pas opérer la réduction, au moyen du gaz hydrogène, dans un creuset de porcelaine, conformément à ce qui a été indiqué page 105 ; mais on doit l'opérer dans une boule de verre à laquelle on a soudé un tube de verre de chaque côté. Lorsque la réduction au moyen du gaz hydrogène est effectuée, on recourbe à angle droit un des tubes de verre soudés à la boule ; on l'adapte à un appareil à chlore, comme celui de la figure 9 (page 296), et on décompose l'alliage de la manière indiquée.

On décompose spécialement de cette manière le produit métallurgique appelé cuivre micacé (*kupferglimmer*) que contiennent quelques espèces de cuivres, et notamment le cuivre de Goslar. Ce produit métallurgique est une combinaison d'oxyde d'antimoine, d'oxyde de cuivre et d'oxyde de nickel. Il n'est pas attaqué par les acides, et résiste à l'action dissolvante des réactifs les plus énergiques. Comme il contient du nickel et du cuivre, on ne doit pas le décomposer par la fusion avec du carbonate de soude et du soufre ; mais en le chauffant dans un courant de gaz hydrogène à une température qui n'a pas besoin d'être très élevée, on peut le transformer en un alliage métallique de couleur violette, qui, à la température convenable pour opérer la réduction, ne fond pas encore, mais s'agrége seulement un peu et conserve la forme des lames micacées employées pour l'expérience. Lorsqu'on soumet ensuite cet alliage à l'action d'un courant de gaz chlore dans la boule de verre même dans laquelle la réduction a eu lieu, il se produit, surtout dans ce cas, dès les premiers moments de l'action du gaz chlore, un phénomène d'incandescence, et une grande quantité de gaz chlore est tout à coup absorbée. Après que le chlorure d'antimoine a été séparé par volatilisation, l'analyse des chlorures non volatils peut être facilement effectuée. Pour cela, on les dissout dans une petite quantité d'acide chlorhydrique, et on les traite par le gaz hydrogène sulfuré pour séparer le cuivre du nickel (page 264). — Cette méthode d'analyse doit être préférée à celle qui consiste à dissoudre dans l'eau régale l'alliage obtenu par la réduction de la combinaison au moyen du gaz hydrogène. Dans la dissolution sursaturée par l'ammoniaque et traitée ensuite par le

sulfure d'ammonium, on ne peut séparer qu'avec difficulté l'antimoine du cuivre et du nickel.

On a essayé de séparer l'antimoine de quelques métaux nobles, et notamment de l'argent, en le chauffant sur une coupelle dans le moufle d'un fourneau d'essai, de manière à transformer l'antimoine en oxyde d'antimoine qui se volatiliserait, tandis que l'argent resterait comme résidu; on pourrait alors en déterminer le poids. Mais lorsqu'un alliage qui est composé uniquement d'argent et d'antimoine, est calciné ainsi sur une coupelle de cendres d'os, dans le moufle d'un fourneau d'essai, jusqu'à ce que l'on ne puisse plus observer de fumées d'oxyde d'antimoine, on obtient, d'après *Bonsdorff*, un culot d'argent dont la surface est mate et grisâtre, et qui contient encore environ 1 pour 100 d'antimoine : c'est par cette raison qu'il ne se dissout pas complètement dans l'acide nitrique. Mais si on fait fondre de nouveau le culot ainsi obtenu avec cinq fois son poids de plomb pur et si on maintient le tout en fusion jusqu'à ce que l'éclair ait lieu, on obtient ainsi un culot d'argent entièrement exempt d'antimoine. — On pourrait aussi séparer d'une manière analogue l'or de l'antimoine. On peut du reste très bien opérer dans une dissolution la séparation des deux métaux au moyen d'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer qui opère la réduction de l'or.

Séparation de l'antimoine, de l'uranium, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer
et du manganèse.

Pour séparer dans une dissolution l'antimoine de l'uranium, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse, il vaut bien mieux, au lieu d'employer le sulfure d'ammonium, précipiter, avec les précautions indiquées, l'antimoine à l'état de sulfure d'antimoine, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, dans la dissolution acide que l'on a préalablement additionnée d'acide tartrique, puis étendue d'eau. Mais, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure d'antimoine, la présence de l'acide tartrique empêche que la précipitation des oxydes dissous ne puisse être effectuée par le mode par lequel on l'opère ordinairement. On doit sursaturer la dissolution par l'ammoniaque et précipiter, au moyen du sulfure d'ammonium, les oxydes à l'état de sulfures. On dissout ensuite ces sulfures, et on détermine dans la dissolution les quantités des oxydes par les méthodes qui ont été indiquées précédemment.

Il est cependant alors très difficile d'opérer la détermination du nickel, parce que la précipitation de ce métal à l'état de sulfure ne peut pas être opérée convenablement au moyen du sulfure d'ammonium. On doit, dans ce cas, observer les précautions qui ont été indiquées page 198 pour la précipitation du nickel à l'état de sulfure de nickel. — Dans la séparation de l'antimoine et du zinc, on doit avoir soin de ne pas ajouter à la dissolution une trop petite quantité d'acide chlorhydrique : cette séparation pourrait donc bien mieux être opérée au moyen du sulfure d'ammonium.

La séparation de l'oxyde d'antimoine et des autres oxydes indiqués, au moyen de la précipitation par le gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution acide, doit être préférée à la méthode qui consiste à dissoudre le sulfure d'antimoine dans le sulfure d'ammonium.

Séparation des oxydes de l'antimoine et des oxydes terreux.

La séparation des oxydes de l'antimoine et des oxydes terreux peut être effectuée au moyen du gaz hydrogène sulfuré; mais il vaut mieux éviter d'ajouter de l'acide tartrique à la dissolution, parce que, en présence de cet acide, la précipitation des oxydes terreux dans la liqueur dont on a séparé le sulfure d'antimoine par filtration, peut souvent présenter des difficultés. Après avoir séparé le sulfure d'antimoine de la liqueur par filtration, on ne peut bien précipiter que la baryte, parce que cette base est complètement précipitée par l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. Cependant le sulfate de baryte précipité contient encore une petite quantité de tartrate de baryte. L'alumine, au contraire, ne peut pas, en présence de l'acide tartrique, être précipitée au moyen des réactifs qui en déterminent ordinairement la précipitation. Pour séparer les oxydes de l'antimoine des oxydes terreux, il vaut donc mieux ou bien ajouter à la dissolution une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour qu'elle devienne claire, ou bien, sans se préoccuper si la dissolution acide étendue est laiteuse, faire passer tout de suite un courant de gaz hydrogène sulfuré. Dans le cas dans lequel on a rendu préalablement la dissolution claire en y ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré, on peut, lorsque la plus grande partie de l'antimoine a été préalablement précipitée à l'état de sulfure d'antimoine, ajouter une quantité d'eau convenable pour empêcher l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine, et continuer ensuite la précipitation au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

On doit cependant observer que le sulfure d'antimoine précipité par le gaz hydrogène sulfuré contient toujours de petites quantités de chlore (que l'on ne peut pas séparer, même par un lavage prolongé) lorsqu'il a été précipité dans des dissolutions qui contiennent seulement de l'acide chlorhydrique, et qui ne contiennent pas d'acide tartrique. Si on chauffe un sulfure d'antimoine de cette espèce dans un bain d'air ou dans un courant de gaz acide carbonique pour en séparer le soufre en excès, ou si on le transforme, au moyen de l'acide nitrique, en antimoniade d'oxyde d'antimoine, il se produit une petite perte d'antimoine, ce qui vient de ce que, dans les opérations que nous venons d'indiquer, il peut se volatiliser une très petite quantité de chlorure d'antimoine. Pour éviter cette perte, on doit, après avoir complètement séparé par des lavages les chlorures terreux, laver encore plusieurs fois le sulfure d'antimoine, pendant qu'il est encore humide, sur le filtre même, avec de l'eau qui contienne de l'acide tartrique, et que l'on ait en outre additionnée d'une petite quantité d'une dissolution d'hydrogène sulfuré; on sépare ainsi la petite quantité de

chlore que le sulfure d'antimoine pouvait contenir. Le sulfure d'antimoine ainsi purifié est enfin lavé avec de l'eau pure.

Dans beaucoup de cas, on peut, dans les combinaisons de l'acide antimonique avec les oxydes terreux, déterminer très exactement la quantité des oxydes terreux en mélangeant la combinaison avec du chlorure d'ammonium et en calcinant le mélange. On opère alors tout à fait de la même manière que dans l'analyse des combinaisons analogues de l'oxyde d'étain. Il existe cependant une combinaison de l'alumine avec l'acide antimonique dans laquelle on ne peut pas déterminer l'alumine par ce procédé : en effet, une grande partie de l'alumine se volatilise aussi avec le chlorure d'ammonium.

En calcinant l'antimoniate de magnésie avec du chlorure d'ammonium et en répétant même plusieurs fois ce traitement, il est difficile d'opérer la volatilisation complète de l'acide antimonique.

Les combinaisons de l'acide antimonique avec les oxydes alcalino-terreux peuvent, au contraire, être complètement décomposées, même en les calcinant une seule fois avec le chlorure d'ammonium. La quantité totale des oxydes alcalino-terreux reste comme résidu à l'état de chlorures après la calcination, et ce résidu est complètement exempt de toute trace d'antimoine. En déduisant du poids des chlorures le poids des oxydes correspondants, on peut obtenir l'antimoine par la perte, à moins que la combinaison ne contienne de l'eau.

Séparation des oxydes de l'antimoine et des oxydes alcalins.

Pour opérer dans une combinaison la séparation des oxydes de l'antimoine et des oxydes alcalins qui peuvent s'y trouver, on peut dissoudre la combinaison dans l'acide chlorhydrique et séparer, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, l'antimoine des oxydes alcalins de la même manière que des oxydes terreux.

Mais on peut aussi, dans les dissolutions des antimoniates alcalins, séparer l'antimoine des oxydes alcalins en traitant ces dissolutions par une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure. Le précipité d'antimoniate de protoxyde de mercure qui se produit ainsi, se sépare lentement, en sorte qu'il faut laisser reposer le tout pendant quelque temps avant de filtrer. Ce précipité doit en outre être lavé avec une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure. Si, lorsqu'il est bien lavé, on le calcine fortement, il laisse pour résidu de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine. Dans la liqueur filtrée, on précipite l'excès de protoxyde de mercure au moyen du gaz hydrogène sulfuré ou au moyen de l'acide chlorhydrique, et on détermine dans la liqueur filtrée la quantité d'oxyde alcalin par les méthodes connues.

Mais la meilleure méthode pour déterminer dans les antimoniates alcalins la quantité d'oxyde alcalin, consiste à les calciner avec du chlorure d'ammonium : l'oxyde alcalin reste alors comme résidu sous forme de

chlorure. On opère, dans ce cas, conformément à ce qui a été indiqué page 403 pour la décomposition des stannates alcalins. Les antimoniates alcalins sont décomposés encore plus facilement que les stannates, et une deuxième calcination avec le chlorure d'ammonium suffit pour obtenir le chlorure alcalin entièrement exempt de toute trace d'antimoine. Les résultats que donne cette méthode sont très exacts.

Dosage de l'oxyde d'antimoine et de l'acide antimonique lorsqu'ils se trouvent ensemble.

Lorsque l'oxyde d'antimoine et l'acide antimonique se trouvent ensemble dans une dissolution, on peut opérer le dosage de chacun d'eux en déterminant, dans une portion de la dissolution, la quantité totale de l'antimoine et en déterminant, dans une autre portion de la dissolution, la quantité d'oxyde d'antimoine par la quantité d'or qui est réduite lorsqu'on traite cette seconde portion de la dissolution par une dissolution de sesquichlorure d'or (page 417). Mais cette méthode ne donne un résultat exact que lorsque la dissolution, outre l'oxyde d'antimoine et l'acide antimonique, ne contient que de l'acide chlorhydrique et tout au plus de l'acide sulfurique; mais elle ne donne pas des résultats exacts lorsqu'il y a en même temps de l'acide nitrique, ce qui arrive très fréquemment.

XXXIX. — TITANE.

DOSAGE DE L'OXYDE DE TITANE.

L'oxyde de titane, lorsqu'il a été précipité, au moyen de l'ammoniaque, des dissolutions qui en contiennent, se transforme, au bout de deux ou trois jours environ, en acide titanique dont on détermine la quantité, et dont on déduit la quantité d'oxyde. Cette réaction est accompagnée d'un dégagement de gaz hydrogène. — L'oxyde de titane peut aussi être précipité complètement, même à la température ordinaire, par le carbonate de chaux et par le carbonate de baryte, et être séparé ainsi des bases fortes.

On peut aussi déduire la quantité d'oxyde de titane contenue dans une dissolution de la quantité de gaz hydrogène qui se dégage lorsqu'on traite la dissolution par un oxyde alcalin. Dans ce but, on introduit la dissolution dans un tube gradué que l'on a préalablement rempli de mercure et que l'on a placé sur le mercure, et on y ajoute de l'ammoniaque. Lorsque le précipité brun d'hydrate d'oxyde de titane, qui s'était produit d'abord, est devenu complètement blanc et s'est transformé en acide titanique, on détermine la quantité d'hydrogène qui s'est dégagée, après avoir préalablement sursaturé l'ammoniaque par un acide, en ayant soin de tenir compte,

d'une part, de l'humidité, et d'autre part, de la température et de la densité de l'air (Ebelmen).

DOSAGE DE L'ACIDE TITANIQUE.

Dans les dissolutions acides dans lesquelles le titane existe à l'état d'acide titanique, on doit de préférence opérer sa précipitation au moyen de l'ammoniaque. Le précipité est très volumineux, et ressemble à de l'hydrate d'alumine obtenu par précipitation. On doit, dans ce cas, éviter d'ajouter un grand excès d'ammoniaque, parce qu'il pourrait alors rester de très petites traces d'acide titanique dans la dissolution. Le précipité d'hydrate d'acide titanique, qui était d'abord très volumineux, se contracte beaucoup lorsqu'on le fait dessécher. Lorsqu'il a été bien desséché, on le calcine (ce qui détermine un phénomène de lumière trop élevée), et on détermine son poids. On doit observer ici que, par la première action de la chaleur, il se produit souvent une décrépitation. Par la calcination, l'acide titanique devient brillant et prend une légère teinte brunâtre. On doit peser l'acide titanique immédiatement après le refroidissement, en ayant soin de le maintenir pendant la pesée dans un creuset de platine bien fermé, parce que, sans cela, l'acide titanique pourrait attirer l'humidité de l'air et augmenter légèrement de poids.

Même lorsque la dissolution contient des oxydes alcalins fixes, l'acide titanique est seul précipité par l'ammoniaque, et il ne se précipite pas de titanate alcalin. Lorsque, par suite, on a fait fondre l'acide titanique avec un hydrate ou avec un carbonate alcalin, et lorsqu'on a dissous dans l'acide chlorhydrique étendu la masse fondue, on peut précipiter de la dissolution acide l'acide titanique au moyen de l'ammoniaque. L'acide titanique ainsi obtenu est exempt de toute trace d'oxyde alcalin.

Si, après que l'acide titanique a été précipité par l'ammoniaque, puis lavé, on veut le dissoudre de nouveau dans l'acide chlorhydrique, ainsi qu'on le fait quelquefois pour le séparer de quelques autres substances, il faut, dans la précipitation, éviter toute élévation de température, effectuer le lavage seulement avec de l'eau à la température ordinaire, et opérer enfin la dessiccation au-dessus de l'acide sulfurique, mais seulement si elle est absolument nécessaire. Si l'on néglige ces précautions, on n'obtient pas, au moyen de l'acide chlorhydrique, une dissolution claire, mais on obtient, au moyen de cet acide, une dissolution opaline ou laiteuse.

On peut précipiter l'acide titanique de ses dissolutions acides en les faisant bouillir pendant quelque temps : l'acide titanique cesse ainsi d'être soluble dans l'acide dans lequel il était dissous, et se dépose sous forme d'un précipité lourd. Si cependant l'acide titanique était en dissolution dans l'acide chlorhydrique, il reste toujours en dissolution, même après une ébullition prolongée, une partie de l'acide titanique que l'on ne peut obtenir qu'en évaporant le tout jusqu'à siccité. Si on recueille sur un filtre

l'acide titanique précipité par l'ébullition, la liqueur passe claire tant qu'elle est acide; mais si on cherche à laver l'acide titanique avec de l'eau pure, cette eau passe laiteuse au travers du filtre, même lorsqu'on emploie du papier à filtre assez fort. On ne peut l'empêcher qu'en opérant le lavage avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acide; mais alors une quantité un peu plus grande d'acide titanique reste toujours dissoute.

On réussit très bien, au contraire, à précipiter complètement l'acide titanique de sa dissolution dans l'acide sulfurique. Pour que la précipitation s'opère convenablement, il faut que la dissolution soit très étendue et ne contienne pas une trop grande quantité d'acide libre. Une ébullition très prolongée est du reste nécessaire pour que l'acide titanique soit entièrement précipité; mais lorsqu'il a été précipité, l'acide titanique peut, dans ce cas, être très bien lavé sans que la liqueur passe laiteuse au travers du filtre, et ce moyen permet de le séparer d'un grand nombre d'autres substances. Plus la dissolution contient d'acide sulfurique, plus est grande la quantité d'eau que l'on doit ajouter lorsqu'on veut en précipiter l'acide titanique par l'ébullition. Si la dissolution contient une trop grande quantité d'acide sulfurique libre, il vaut mieux la concentrer et en chasser ensuite une portion de l'acide sulfurique par l'action de la chaleur, ce que l'on doit effectuer de préférence dans une capsule de platine. — C'est aussi dans une capsule de platine spacieuse que l'on doit faire bouillir de préférence le sulfate d'acide titanique préalablement étendu d'eau; il faut, du reste, avoir soin de renouveler de temps en temps l'eau qui se volatilise par l'ébullition prolongée de la dissolution. Dans cette opération, la capsule de platine subit une légère détérioration d'une nature tout à fait spéciale et prend un aspect madré, ce qui est caractéristique pour l'acide titanique (ANALYSE QUALITATIVE, page 1028). Mais cela n'a aucune influence sur l'exactitude du résultat de l'analyse.

Lorsque, l'acide titanique ayant été fondu avec une quantité de bisulfate de potasse qui n'est pas trop faible, on traite la masse fondue par une très grande quantité d'eau (cas dans lequel l'acide titanique reste dissous dans la dissolution aqueuse, à la condition qu'il ait été complètement dissous dans le sel en fusion, que l'on ait employé de l'eau à la température ordinaire et que l'on ait évité avec soin toute élévation de température pendant l'opération), on peut déterminer la précipitation complète de l'acide titanique contenu dans cette dissolution en la faisant bouillir, si l'on a soin de la maintenir en ébullition pendant un temps assez long. La précipitation est, du reste, d'autant plus complète que la dissolution est plus étendue. Pour s'assurer si l'acide titanique a été entièrement précipité, on doit filtrer et faire bouillir de nouveau pendant quelque temps la liqueur filtrée, en ayant soin de renouveler l'eau évaporée. Souvent, il se produit ainsi de nouveau un précipité. — L'acide titanique ainsi précipité ne contient pas de potasse; il peut être lavé même avec de l'eau chaude, sans que cette eau passe laiteuse au travers du filtre. Si, après l'avoir bien lavé, on

le calcine, il reste comme résidu de la calcination à un état de pureté complète. Il est convenable d'ajouter, pendant la calcination, une petite quantité de carbonate d'ammoniaque, afin d'opérer la volatilisation des dernières traces d'acide sulfurique.

En faisant fondre l'acide titanique avec le bisulfate de soude ou le bisulfate d'ammoniaque, et en traitant la masse fondue par une grande quantité d'eau à la température ordinaire, on peut dissoudre de même l'acide titanique, que l'on peut précipiter ensuite complètement en faisant bouillir la dissolution pendant quelque temps.

Lorsque l'acide titanique a été calciné, il est insoluble dans l'acide chlorhydrique, aussi bien que l'acide titanique que l'on rencontre dans la nature sous forme de rutile, de brookite et d'anatase. Lorsque cet acide n'est pas tout à fait pur et lorsqu'on veut déterminer avec exactitude la quantité des matières étrangères qui y sont mélangées, on peut, ainsi qu'on le faisait autrefois, le mélanger à l'état pulvérulent avec une quantité triple ou quadruple de carbonate ou d'hydrate de potasse ou de soude et faire fondre le tout ensemble. Cette calcination doit être conduite avec précaution, et la température ne doit être élevée que peu à peu : en effet, si l'on élevait trop rapidement la température, l'acide carbonique du carbonate alcalin pourrait se dégager trop subitement et déterminer un soubresaut qui pourrait occasionner de la perte. Dans la fusion de l'acide titanique avec les carbonates alcalins, on doit, du reste, observer les mêmes précautions que dans la fusion de l'acide silicique, ou des silicates, avec les carbonates alcalins. Comme ces précautions seront indiquées plus loin avec détail, on peut les omettre ici. Le titanate alcalin que l'on obtient, est ensuite traité par une quantité convenable d'eau à la température ordinaire ; cette eau dissout l'excès de carbonate alcalin, et laisse un résidu insoluble de titanate acide d'oxyde alcalin que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique étendu. Pour effectuer cette dissolution, on doit éviter de chauffer : en effet, par l'action de la chaleur, une partie de l'acide titanique dissous pourrait se séparer de nouveau. Dans la dissolution, on peut précipiter l'acide titanique par l'ammoniaque, et si les autres substances qui étaient combinées avec l'acide titanique ne sont pas précipitables par l'ammoniaque, il est facile de les déterminer. — Mais comme il arrive souvent que, par des raisons que l'on ne peut pas prévoir, le titanate acide d'oxyde alcalin ne peut pas être complètement dissous par l'acide chlorhydrique, on n'emploie actuellement ce mode d'analyse que dans quelques cas particuliers.

Il vaut beaucoup mieux, pour rendre soluble dans les acides l'acide titanique calciné ou l'acide titanique que l'on rencontre dans la nature, le faire chauffer avec de l'acide sulfurique concentré que l'on a préalablement étendu d'un volume égal d'eau, et lorsque l'acide titanique est dissous, étendre d'eau la dissolution. On peut opérer de cette manière la dissolution du rutile, et en général de toutes les combinaisons de l'acide titanique qui sont insolubles dans les acides. On doit cependant faire ob-

server que lorsque l'acide titanique ou les titanates, spécialement ceux que l'on rencontre dans la nature, ne sont pas à un état de très grande division, on éprouve souvent une certaine difficulté à en effectuer la dissolution dans l'acide sulfurique concentré. Ce qui vaut alors le mieux, est de traiter dans une capsule de platine la combinaison par de l'acide sulfurique, auquel on a ajouté seulement environ la moitié de son poids d'eau. On chauffe avec précaution jusqu'à ce qu'une portion de l'excès d'acide sulfurique se soit volatilisée sous forme de fumées épaisses. Il peut souvent arriver qu'il se produise ainsi des soubresauts qui détermineraient une perte lorsqu'on n'a pas soin de chauffer d'abord très lentement et très légèrement : le mieux est de commencer par chauffer au bain-marie. Si une petite portion de la combinaison est restée insoluble, on doit, après avoir étendu d'eau, séparer par décantation la dissolution du résidu insoluble, et traiter de nouveau ce résidu par l'acide sulfurique. Lorsque l'acide titanique s'est complètement dissous dans l'acide sulfurique, on obtient une dissolution complètement claire en ajoutant de l'eau. On ne doit cependant ajouter l'eau qu'après le complet refroidissement, et on doit éviter toute élévation de température : en outre, l'eau doit être à la température ordinaire, ou même à une température plus basse. On ne verse d'abord dans la capsule de platine qu'une petite quantité d'eau dont le volume soit égal, ou tout au plus double du volume de la dissolution sulfurique ; on laisse refroidir la capsule, et on ajoute en une fois une grande quantité d'eau : on obtient de cette manière une dissolution claire. Si la presque totalité de l'acide sulfurique a été préalablement séparée par l'évaporation de la dissolution, le sulfate d'acide titanique reste comme résidu sous la forme d'une masse gommeuse. On doit humecter cette masse au moyen de quelques gouttes d'eau et laisser le tout en contact pendant quelque temps, ou bien chauffer légèrement. Si la masse s'est complètement dissoute dans une petite quantité d'eau, en donnant une dissolution complètement claire, on ajoute peu à peu à cette dissolution d'abord un peu plus d'eau, puis une grande quantité d'eau en une seule fois, afin d'obtenir ainsi une dissolution claire.

Si, en étendant d'eau la dissolution, elle devient trouble, ce qui peut venir de ce que, pendant la première addition d'eau, on n'a pas évité avec soin toute élévation de température, on ne peut rendre cette dissolution claire qu'en l'évaporant avec soin jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser sous forme de fumées blanches.

Dans un grand nombre de cas, on doit préférer faire fondre avec du bisulfate de potasse l'acide titanique, ou la combinaison de cet acide que l'on a préalablement réduite à un état de très grande division. On doit opérer dans un creuset de platine, en tenant compte des observations qui ont été indiquées page 63 pour l'attaque du corindon. On doit maintenir le tout en fusion pendant quelque temps pour être sûr que l'acide titanique se soit bien dissous dans le sel en fusion. On laisse complètement refroidir le tout ; si, après le refroidissement, on maintient pendant quelque

temps la masse fondue en contact avec de l'eau à la température ordinaire, ou même à une température un peu plus basse, elle se dissout en donnant une dissolution claire; mais il faut, pour arriver à ce résultat, ajouter une quantité d'eau considérable. Dans la dissolution de la masse fondue, on doit éviter avec soin toute élévation de température, lorsqu'on veut obtenir une dissolution claire. — Le poids de bisulfate de potasse que l'on doit employer, doit être égal à six ou huit fois celui de l'acide titanique à analyser.

La dissolution, soit qu'elle provienne du traitement par l'acide sulfurique ou par le bisulfate de potasse, ne se trouble à la température ordinaire qu'au bout d'un temps assez long, lorsqu'elle a été étendue d'une très grande quantité d'eau; mais si on fait bouillir et si on maintient le tout en ébullition pendant quelque temps, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore, l'acide titanique est complètement précipité, ainsi qu'on l'a déjà indiqué.

Comme un grand nombre de titanates, et notamment plusieurs titanates naturels, ne se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré, même avec l'aide de la chaleur, que lorsqu'ils sont en poudre très fine et ne s'y dissolvent même alors que difficilement, il vaut mieux, pour dissoudre l'acide titanique, le faire fondre avec du bisulfate de potasse. Dans le cas où la présence d'une grande quantité de potasse pourrait présenter de l'inconvénient, on doit employer le bisulfate d'ammoniaque.

Lorsqu'on a fait chauffer l'acide titanique ou un titanate avec l'acide sulfurique concentré, afin de le décomposer ou de le dissoudre, et lorsqu'on n'a pas obtenu ainsi une dissolution complète, soit parce que la combinaison n'avait pas été réduite en poudre assez fine, soit parce que la combinaison ne pouvait réellement pas être décomposée par l'acide sulfurique, on peut, pour opérer la dissolution de cette combinaison, ajouter du sulfate de potasse et faire fondre le tout. Si la combinaison avait été préalablement traitée dans un grand creuset de platine par l'acide sulfurique concentré, on peut ajouter tout de suite le sulfate neutre de potasse; s'il en est autrement, on doit transvaser le tout dans un grand creuset de platine et évaporer (de préférence au bain-marie) jusqu'à ce que l'acide sulfurique se soit concentré. On ne doit pas employer le sulfate de potasse en morceaux, parce que ce sel peut décrépiter fortement lorsqu'on le chauffe et lorsqu'on le fait fondre en présence de l'acide sulfurique concentré; on doit d'abord le réduire en poudre très fine.

On a proposé de déterminer indirectement la quantité d'acide titanique contenue dans une dissolution en faisant bouillir cette dissolution à l'abri du contact de l'air, avec un poids déterminé de cuivre pur en lames. Suivant *Fuchs*, l'acide titanique est ainsi réduit à l'état de sesquioxyde de titane, qui reste dissous dans la dissolution acide et la colore en violet. En pesant, après l'expérience, la lame de cuivre, la perte de poids de cette lame représente la quantité d'acide titanique que contenait la dissolution, deux atomes de cuivre correspondant à un atome d'acide titanique.

Fuchs a essayé de déterminer ainsi l'acide titanique contenu dans les silicates, et notamment dans les combinaisons de l'acide silicique avec l'acide titanique et la chaux (sphène). Il faut que l'acide titanique qui existe dans la combinaison appartienne à la modification de l'acide titanique qui est soluble dans l'acide chlorhydrique. S'il n'en est pas ainsi, on fait fondre la combinaison dans un creuset d'argent avec trois fois son poids d'hydrate de potasse; on traite la masse fondue par de l'eau qui dissout l'hydrate de potasse en excès, et on dissout dans l'acide chlorhydrique le titanate de potasse qui est resté insoluble. On opère la dissolution dans un ballon qui doit en être presque entièrement rempli, et qui puisse être bien fermé avec un bouchon. Lorsqu'on a introduit la lame de cuivre, on chauffe le tout. Suivant *Fuchs*, on ne doit chauffer tout au plus que jusqu'à 50 degrés, et on ne doit pas faire bouillir, de peur que, par l'ébullition, il puisse se précipiter de l'acide titanique, de la modification qui est insoluble dans les acides et qui résiste à l'action réductrice du cuivre. Mais il n'en est rien : en présence du cuivre métallique, on peut faire bouillir immédiatement la dissolution sans que l'acide titanique soit précipité, et par l'ébullition, l'acide titanique se transforme très rapidement en oxyde de titane qui ne peut pas être précipité par l'ébullition de ses dissolutions dans les acides. *Fuchs* laisse digérer la dissolution pendant plusieurs jours à une température de 25 à 50 degrés; mais une aussi longue digestion n'est pas nécessaire lorsqu'on fait bouillir. L'intensité de la coloration violette de la dissolution n'augmente plus après une ébullition d'une demi-heure; on peut, par conséquent, cesser alors de faire bouillir. On ferme ensuite hermétiquement le ballon avec le bouchon, et, après l'avoir laissé complètement refroidir, on enlève de la dissolution la lame de cuivre pour la peser après l'avoir lavée, ou bien, ce qui vaut mieux, on décante immédiatement la liqueur bouillante pour la séparer du cuivre, et après avoir lavé ce dernier, on en détermine le poids.

Non-seulement les modifications insolubles de l'acide titanique peuvent devenir solubles dans l'acide chlorhydrique lorsqu'on les fait fondre avec de l'hydrate de potasse, conformément à ce qui a été indiqué, mais on peut aussi les rendre solubles en les attaquant par l'acide sulfurique concentré avec l'aide de la chaleur, ou bien en les faisant fondre avec du bisulfate de potasse. Si, après avoir étendu d'eau une dissolution sulfurique d'acide titanique, on y ajoute de l'acide chlorhydrique, et si on introduit une lame de cuivre dans la dissolution ainsi obtenue, l'acide titanique est réduit à l'état de sesquioxyde de titane, comme cela a lieu dans une dissolution chlorhydrique d'acide titanique.

L'acide titanique peut, d'après *v. Kobell*, être réduit à l'état de sesquioxyde de titane au moyen de l'argent comme au moyen du cuivre. La réduction au moyen de l'argent présente même l'avantage qu'on peut obtenir dans la dissolution l'oxyde de titane exempt de tout mélange avec un autre oxyde métallique. On doit cependant observer qu'il se dissout une petite quantité de chlorure d'argent qui rend la liqueur opaline lors-

qu'on l'étend d'eau, et qui se dépose seulement au bout de quelque temps, mais que l'on peut du reste séparer au moyen d'une petite quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré.

On ne peut cependant pas être sûr des résultats ainsi obtenus : en effet, de nombreuses expériences ont démontré que, par la réduction de l'acide titanique à l'état de sesquichlorure de titane au moyen d'une lame de cuivre, on n'obtient pas des résultats concordants. La perte de poids que subit la lame de cuivre, est plus grande que celle qui est donnée par le calcul pour la réduction de l'acide titanique à l'état de sesquioxyde de titane; en outre, les résultats de plusieurs expériences consécutives diffèrent beaucoup entre eux. La raison de ces différences n'a du reste pas pu être déterminée.

Séparation de l'acide titanique et des oxydes de l'antimoine et de l'étain.

L'oxyde d'étain qui se rencontre dans la nature à l'état de combinaison avec l'acide titanique, peut, de même que les oxydes de l'antimoine, être séparé de l'acide titanique par différents procédés.

Si l'acide titanique se rencontre avec le bioxyde d'étain dans une dissolution, on peut sursaturer cette dissolution par l'ammoniaque et ajouter du sulfure d'ammonium; si, spécialement, la dissolution contient du protoxyde d'étain, on doit employer du sulfure d'ammonium de couleur jaune, ou bien ajouter une petite quantité de soufre en poudre. L'opération doit être exécutée dans un ballon que l'on puisse bien fermer avec un bon bouchon. Après avoir chauffé pendant quelque temps, on filtre et on lave l'acide titanique qui est resté insoluble avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfure d'ammonium. Après avoir réuni la liqueur filtrée et l'eau de lavage, on en précipite le sulfure d'étain, ainsi que le sulfure d'antimoine, par la sursaturation au moyen de l'acide sulfurique très étendu. L'acide titanique, après avoir été lavé, est calciné au contact de l'air, afin de chasser et d'oxyder tout le soufre qui peut y être mélangé; enfin, on introduit dans le creuset un petit morceau de carbonate d'ammoniaque, et on calcine de nouveau.

Si l'on veut seulement séparer de l'acide titanique des traces de bioxyde d'étain, et si on a obtenu cet acide titanique en le précipitant par l'ébullition de la dissolution sulfurique, on doit faire digérer le précipité avec du sulfure d'ammonium, filtrer, évaporer la dissolution filtrée qui contient l'étain à l'état de sulfure d'étain, et calciner au contact de l'air le résidu de l'évaporation en observant les précautions qui ont été indiquées précédemment. On obtient ainsi le bioxyde d'étain. Mais si la dissolution, outre le sulfure d'étain que le sulfure d'ammonium retient en dissolution, contient seulement une petite quantité de chlorure d'ammonium, il se produit, par la calcination de la masse évaporée, une perte de bioxyde d'étain qui vient de ce que de petites quantités d'étain peuvent s'être volatilisées. Dans ce cas, la petite quantité de sulfure d'étain dissoute doit

être précipitée de la dissolution au moyen d'un acide sulfurique très étendu.

Lorsqu'on veut analyser une combinaison solide de l'acide titanique avec les oxydes de l'étain, ou même avec ceux de l'antimoine, qui ne soit décomposée et dissoute quo difficilement par les acides, le meilleur moyen de la décomposer est de la réduire en poudre fine, de mélanger cette poudre dans un creuset de porcelaine avec 6 parties d'un mélange de parties égales de carbonate de soude et de soufre, et de maintenir le tout en fusion pendant près d'une demi-heure au moyen d'une lampe. Après le refroidissement, on traite par l'eau la masse fondue; on recueille sur un filtre l'acide titanique qui est resté insoluble, et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfure d'ammonium. Comme la masse fond déjà à une température qui n'est pas très élevée, et comme l'excès de soufre produit du sulfure de sodium au maximum de sulfuration, il ne se forme qu'une quantité excessivement petite de titanate de soude, en sorte que l'acide titanique, après avoir été lavé et calciné au contact de l'air, ne présente qu'un très petit excès de poids, et cet excès de poids est le poids de la soude ainsi combinée. On mélange ensuite dans un creuset de platine l'acide titanique calciné avec 4 à 5 parties de chlorure d'ammonium très pur; on ferme bien le creuset; on le chauffe jusqu'au rouge avec le mélange qu'il contient, en l'y maintenant jusqu'à ce que le chlorure d'ammonium se soit entièrement volatilisé. En traitant ensuite par l'eau l'acide titanique ainsi calciné, il se dissout une petite quantité de chlorure de sodium. On calcine l'acide titanique ainsi purifié et on en détermine le poids, qui est un peu moindre qu'auparavant. On peut, en évaporant jusqu'à siccité la dissolution de chlorure de sodium, déterminer la quantité de ce sel qui correspond précisément à la quantité de soude que l'acide titanique a perdue par le traitement au moyen du chlorure d'ammonium et de l'eau. — La dissolution du sulfure d'étain ou du sulfure d'antimoine dans le sulfure de sodium peut être sursaturée par l'acide sulfurique très étendu qui en précipite les sulfures.

Les méthodes de séparation au moyen du sulfure d'ammonium ou du sulfure de sodium sont celles qui doivent être employées le plus ordinairement; si cependant l'acide titanique se trouve dans une dissolution à l'état de combinaison avec les oxydes de l'étain et de l'antimoine, on peut, au moyen de l'hydrogène sulfuré, en précipiter l'étain et l'antimoine à l'état de sulfure d'étain et de sulfure d'antimoine, tandis que l'acide titanique reste dissous. L'emploi de cette méthode ne doit cependant pas être préconisé, et ne doit pas être préféré à l'emploi du sulfure d'ammonium: il ne doit être recommandé que dans le cas spécial où l'on doit séparer l'une de l'autre de petites quantités de substances; en effet, dans des dissolutions très étendues, il peut, avec le sulfure d'étain et le sulfure d'antimoine, se précipiter de petites quantités d'acide titanique.

On ne peut pas bien opérer la séparation de l'acide titanique et du bioxyde d'étain en mélangeant avec du chlorure d'ammonium la combi-

naison ou le mélange des deux oxydes et en calcinant le mélange. Le bioxyde d'étain est ainsi complètement volatilisé; mais il se volatilise en même temps de l'acide titanique, ce qui mérite d'autant plus d'être remarqué que l'acide titanique pur, ou combiné avec un oxyde alcalin, ne subit aucune perte de poids par la calcination avec le chlorure d'ammonium. La perte de poids que subit l'acide titanique en combinaison avec l'oxyde d'étain lorsqu'on le calcine avec du chlorure d'ammonium, n'est pas très considérable (elle ne s'élève pas à 3 pour 100); mais elle empêche que cette méthode soit convenable pour le dosage de l'acide titanique.

On ne peut pas réussir à effectuer la séparation de l'acide titanique et du bioxyde d'étain en faisant fondre leur combinaison avec treize ou quatorze fois autant de bisulfate de potasse, et en traitant la masse fondue par une quantité considérable d'eau à la température ordinaire. La totalité de l'acide titanique se dissout bien; mais il se dissout en même temps une quantité assez considérable (d'après des expériences, 13 pour 100) de bioxyde d'étain, bien que, lorsqu'il n'y a pas d'acide titanique, la totalité de l'oxyde d'étain reste insoluble. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfate de bioxyde d'étain, le gaz hydrogène sulfuré produit, par suite, encore un précipité de sulfure d'étain; mais si, dans ce sulfure, on détermine l'oxyde d'étain par le grillage, on obtient en tout plus de bioxyde d'étain que la combinaison n'en contenait, ce qui vient, ainsi qu'on l'a déjà indiqué précédemment, de ce que, dans une dissolution très étendue, l'acide titanique a une grande tendance à se précipiter.

Séparation de l'acide titanique des oxydes du mercure, de l'argent, du cuivre, du bismuth, du plomb et du cadmium.

Comme l'acide titanique ne peut pas être précipité par l'hydrogène sulfuré dans des dissolutions acides, on peut, au moyen de ce réactif, précipiter les oxydes indiqués à l'état de sulfures, et les séparer ainsi de l'acide titanique.

On doit cependant observer ici que les sulfures ainsi précipités doivent être rapidement recueillis sur un filtre. Lorsque la dissolution d'acide titanique est très étendue, il peut facilement, même à la température ordinaire et bien que l'on ait eu soin d'éviter toute élévation de température, s'en séparer une petite quantité d'acide titanique qui se mélange avec les sulfures précipités.

Pour dissoudre les combinaisons de l'acide titanique avec les oxydes indiqués, on ne doit que rarement employer l'acide chlorhydrique: en effet, ces combinaisons ne sont ordinairement pas solubles dans l'acide chlorhydrique, ou ne s'y dissolvent que difficilement et seulement lorsqu'elles sont en poudre très fine. (Les combinaisons de l'acide titanique avec l'oxyde de plomb, l'oxyde de bismuth et l'oxyde d'argent ne peuvent généralement pas être traitées par l'acide chlorhydrique, même lorsqu'elles

sont décomposées.) On doit donc, pour dissoudre ces combinaisons, les faire chauffer avec de l'acide sulfurique concentré, et s'il ne s'opère pas ainsi une dissolution complète, on doit faire fondre la combinaison à analyser avec du bisulfate de potasse ou avec du bisulfate d'ammoniaque, si, dans la suite de l'analyse, la présence d'une grande quantité de potasse peut présenter de l'inconvénient, et en opérer ainsi la décomposition. (Les combinaisons qui contiennent de l'oxyde de plomb, de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de mercure, ne peuvent pas être décomposées par ce procédé.)

Pour décomposer la combinaison par la fusion avec le bisulfate de potasse (et ce mode de décomposition est celui que l'on doit recommander dans la plupart des cas), il ne faut pas employer une trop petite quantité de bisulfate. Il faut employer à peu près un poids égal à douze ou quinze fois celui de la combinaison à analyser. Si l'on en emploie moins, il arrive souvent que la masse fondue ne se dissout pas complètement dans l'eau.

On peut, dans cette dissolution de l'acide titanique dans un excès de bisulfate de potasse, séparer l'acide titanique des oxydes indiqués non-seulement en traitant la dissolution par le gaz hydrogène sulfuré, mais aussi en précipitant l'acide titanique de la dissolution par l'ébullition. Les bases fortes peuvent seules être séparées ainsi de l'acide titanique, tandis que les bases faibles ne le peuvent pas, et, parmi les oxydes indiqués, il n'y a peut-être que l'oxyde d'argent qui puisse être séparé ainsi avec certitude de l'acide titanique. (Cette séparation peut cependant être opérée plus facilement en dissolvant la combinaison dans l'acide sulfurique ou dans le bisulfate de potasse, et en précipitant dans cette dissolution l'oxyde d'argent à l'état de chlorure d'argent.) Lorsque, dans la dissolution, c'est l'oxyde de cuivre qui se trouve en présence de l'acide titanique, l'acide titanique précipité par l'ébullition contient une quantité très faible d'oxyde de cuivre, dont on ne peut le séparer complètement qu'en dissolvant dans l'acide sulfurique concentré l'acide titanique précipité, en étendant la dissolution d'une grande quantité d'eau et en précipitant de nouveau l'acide titanique de cette dissolution par l'ébullition. Mais la quantité d'acide titanique qui y est contenue, est alors excessivement faible.

On peut, pour séparer l'acide titanique de quelques-uns des oxydes indiqués, et notamment de l'oxyde de cuivre, employer avantageusement l'acide tartrique et le sulfure d'ammonium, en opérant comme on va l'indiquer dans ce qui suit.

Séparation de l'acide titanique, des oxydes du cobalt, du zinc, du manganèse et surtout du fer.

Lorsque l'acide titanique se trouve dans une dissolution en présence des oxydes du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse, qui peuvent être précipités à l'état de sulfures, au moyen du sulfure d'ammonium, dans une dissolution neutre ou alcaline, on peut le séparer de ces oxydes de la

manière suivante : On ajoute à la dissolution, qui est ordinairement acide, une dissolution d'acide tartrique, afin que non-seulement l'acide titanique, mais encore presque tous les oxydes qui peuvent être contenus dans la liqueur, ne puissent pas être précipités par l'ammoniaque. On sursature ensuite par l'ammoniaque, qui ne produit pas de précipité lorsqu'on a ajouté une quantité convenable d'acide tartrique. On ajoute à cette dissolution ammoniacale du sulfure d'ammonium qui ne précipite pas l'acide titanique, tandis qu'il précipite tous les autres oxydes à l'état de sulfures. On recueille ces sulfures sur un filtre, et on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfure d'ammonium. Lorsque, dans les sulfures précipités, il se trouve du sulfure de fer, on doit, pour la filtration, observer les précautions qui ont été indiquées page 432. En traitant les sulfures précipités par les méthodes qui ont été indiquées précédemment, on peut déterminer les quantités respectives des oxydes qui étaient contenus dans la dissolution.

La détermination de la quantité d'acide titanique dans la liqueur filtrée et séparée des sulfures présente plus de difficultés. Si, outre l'acide titanique, il n'y a aucune base fixe, on n'a pas besoin de décomposer d'abord par un acide l'excès de sulfure d'ammonium; mais on évapore jusqu'à siccité la dissolution, et on calcine le résidu de la dessiccation au contact de l'air dans un creuset de platine taré ou dans une petite capsule de platine tarée, jusqu'à ce que le charbon de l'acide tartrique soit complètement brûlé et jusqu'à ce qu'il ne se volatilise plus rien. Il ne reste plus alors pour résidu que l'acide titanique, dont on détermine le poids. Mais on éprouve souvent un peu de difficulté à opérer la combustion complète du charbon dans un creuset de platine au-dessus d'une lampe; on réussit très bien, au contraire, à opérer la combustion complète du charbon lorsque, la substance étant exposée au contact de l'air dans le creuset de platine, on maintient le tout seulement pendant peu de temps à une température rouge intense au moyen d'un petit chalumeau à gaz.

Si l'acide tartrique contenait de la chaux, ce qui arrive quelquefois lorsqu'il provient des fabriques de produits chimiques, la totalité de cette chaux est avec l'acide titanique dont elle augmente le poids. On doit, par suite, toujours conseiller de dissoudre l'acide titanique calciné dans l'acide sulfurique concentré avec l'aide de la chaleur, ou de le faire fondre avec du bisulfate de potasse. On traite la masse fondue par une grande quantité d'eau qui la dissout, et on précipite dans la dissolution l'acide titanique au moyen de l'ébullition; la petite quantité de sulfate de chaux reste alors dissoute.

On peut surtout séparer de cette manière l'acide titanique des oxydes du fer, avec lesquels il forme des combinaisons que l'on rencontre fréquemment dans la nature. Ces combinaisons ne paraissent pas être formées d'acide titanique et de protoxyde de fer; elles paraissent être formées de sesquioxyde de titane (Ti_2O_3) et de sesquioxyde de fer. Mais comme, par la dissolution de la combinaison dans l'acide chlorhydrique, le ses-

quioxyle de titane se transforme en acide titanique aux dépens d'une partie de l'oxygène du sesquioxyle de fer, la dissolution contient ordinairement, en même temps que l'acide titanique, du sesquioxyle et du protoxyde de fer. On ne peut, du reste, dissoudre ces combinaisons dans l'acide chlorhydrique que lorsqu'elles sont en poudre très fine. Après avoir réduit la combinaison à un état de très grande division, on l'introduit dans un vase que l'on puisse fermer hermétiquement avec un bon bouchon, et on y verse de l'acide chlorhydrique un peu concentré. On laisse le tout en contact pendant quelque temps, en ayant soin d'agiter fréquemment. Ordinairement, la presque totalité de la masse se dissout ainsi; il ne reste comme résidu qu'une très petite quantité d'acide titanique impur, contenant beaucoup d'acide silicique. Si, pour dissoudre la combinaison dans l'acide chlorhydrique, on emploie la chaleur, la dissolution s'opère plus rapidement; mais il se sépare une plus ou moins grande quantité d'acide titanique contenant du sesquioxyle de fer.

On réussit cependant bien mieux à déterminer dans le fer titané la quantité de titane et de fer en se servant d'autres méthodes qu'en employant la méthode précédemment décrite, dans laquelle on emploie l'acide tartrique et le sulfure d'ammonium, et dans laquelle la détermination des oxydes du fer est assez exacte, tandis que celle de l'acide titanique l'est moins.

On peut notamment faire fondre avec du bisulfate de potasse la combinaison préalablement réduite en poudre fine, en ayant précisément bien soin, dans ce cas, de ne pas employer une quantité trop petite de bisulfate de potasse; on ne doit pas employer une quantité de ce sel moindre que douze à quinze fois celle du fer titané à analyser. Lorsque la masse est bien fondue, on la laisse refroidir, puis on y ajoute de l'eau à la température ordinaire, dans laquelle elle se dissout complètement en donnant une liqueur claire, lorsque la fusion a été opérée à une température suffisamment élevée, lorsque, pendant le traitement de la masse par l'eau afin de la dissoudre, on a évité toute élévation de température, et lorsqu'on a laissé la masse fondue en contact avec l'eau pendant un temps suffisant.

Si on étend la dissolution d'une grande quantité d'eau et si on la fait bouillir, l'acide titanique en est complètement précipité; mais il se précipite en même temps beaucoup de sesquioxyle de fer, et le protoxyde de fer seul reste complètement dissous. Si la dissolution a été étendue d'une très grande quantité d'eau, une ébullition d'un peu plus d'un quart d'heure seulement suffit pour précipiter complètement l'acide titanique.

Si, après avoir ajouté une quantité d'eau suffisante à la dissolution du fer titané dans le bisulfate de potasse, on la traite par une dissolution aqueuse d'acide sulfureux et si on fait bouillir, tout le sesquioxyle de fer est transformé en protoxyde de fer, et lorsqu'on fait bouillir, ce protoxyde de fer reste dissous, tandis que l'acide titanique est entièrement précipité. Pendant l'ébullition, on doit ajouter de temps en temps de l'acide

sulfureux, de manière que la liqueur sente toujours fortement l'odeur de ce gaz. Au lieu d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, on peut aussi employer du sulfite alcalin.

Lorsque la quantité de fer est peu considérable, l'acide titanique qui se précipite ainsi par l'ébullition est exempt de fer; mais si la quantité de fer est tant soit peu considérable, il n'est pas possible d'obtenir l'acide titanique complètement exempt d'une petite trace de fer. Si cependant, après avoir décanté la liqueur et l'avoir séparée ainsi de l'acide titanique précipité par l'ébullition, on traite ce dernier par l'acide sulfurique, si on évapore le tout jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide sulfurique en excès se soit volatilisée, si on dissout ensuite dans l'eau le sulfate d'acide titanique conformément à la méthode indiquée page 434, si on étend la dissolution d'une grande quantité d'eau et si, après avoir ajouté de l'acide sulfureux, on fait bouillir le tout, l'acide titanique qui se sépare ainsi est complètement exempt de fer.

On filtre, et, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide titanique, on détermine la quantité du fer, après l'avoir transformé en sesquioxyde de fer. On doit, en outre, tenir compte de la quantité plus ou moins grande de magnésie qui paraît exister toujours dans le fer titané que l'on rencontre dans la nature, et de la quantité plus ou moins grande de protoxyde de manganèse et de chaux qui peut s'y trouver (le sulfate de chaux, lorsqu'il est en petite quantité, reste entièrement dissous); on les détermine par les méthodes connues. (On a trouvé aussi dans le fer titané de très petites quantités d'yttria, de protoxyde de cerium et même d'oxyde de chrome; mais leur présence, et notamment celle du sesquioxyde de chrome, n'a pas été confirmée par de nouvelles expériences.)

Lorsque l'acide titanique et les oxydes du fer se trouvent en même temps dans une dissolution, on peut en opérer la séparation de la manière suivante : On fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution, et on transforme ainsi le sesquioxyde de fer en protoxyde; on fait ensuite bouillir jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré soit complètement chassé de la liqueur. Si, par l'ébullition, il s'est séparé une certaine quantité d'acide titanique de la dissolution, cela ne présente aucun inconvénient. Après l'ébullition, qui doit être effectuée de préférence dans un ballon qui puisse être bien fermé avec un bon bouchon, on laisse refroidir, en ayant soin de maintenir le contenu du ballon complètement à l'abri du contact de l'air, et on ajoute un excès de carbonate de baryte. Si l'on n'avait pas eu soin de chasser tout l'hydrogène sulfuré en faisant bouillir, le carbonate de baryte pourrait déterminer la précipitation d'une petite quantité de sulfure de fer; si, au contraire, on a bien pris cette précaution, le fer reste entièrement dissous à l'état de protoxyde de fer, et peut, par la filtration à l'abri du contact de l'air, être séparé de l'acide titanique précipité et de l'excès de carbonate de baryte.

Ces méthodes ne donnent pas les quantités respectives de sesquioxyde de fer et de protoxyde de fer qui peuvent se trouver en présence de l'acide

titanique dans la dissolution du fer titané. On peut en effectuer la détermination en traitant par le carbonate de baryte, de la manière qui a été expliquée page 157, la dissolution chlorhydrique du fer titané que l'on a obtenue en opérant, autant que possible, à l'abri du contact de l'air, conformément à ce qui a été indiqué page 442. Tout le protoxyde de fer reste ainsi dissous, tandis que l'acide titanique et le sesquioxyde de fer sont tous deux précipités. On lave le précipité avec de l'eau à la température ordinaire, et, sans séparer l'excès de baryte, on traite par l'acide sulfurique étendu. Si l'on a évité toute élévation de température, le précipité se dissout à la température ordinaire dans l'acide sulfurique étendu. On étend le tout d'une grande quantité d'eau, et on fait bouillir en ajoutant de temps en temps de l'acide sulfureux; l'acide titanique et le sulfate de baryte sont ainsi précipités, tandis que le fer reste dissous à l'état de protoxyde de fer. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide titanique et du sulfate de baryte, on peut par conséquent déterminer le fer. On détermine aussi le fer dans la liqueur que l'on a séparée de l'acide titanique et du sesquioxyde de fer, après avoir précipité la baryte qui y était dissoute.

Les méthodes volumétriques dont *Rammelsberg* s'est servi, notamment pour l'analyse des différentes espèces de fer titané, sont bien plus convenables et exigent beaucoup moins de temps. Deux de ces méthodes doivent surtout être recommandées : celle dans laquelle on se sert de l'hyperpermanganate de potasse, et celle dans laquelle on emploie l'iode.

Dans la première, l'analyse se fait rapidement. On dissout dans l'acide chlorhydrique un poids déterminé de fer titané que l'on a préalablement réduit en poudre très fine. On peut, pour préparer cette dissolution, opérer à la température de l'ébullition, pourvu que l'on ait soin de tenir la liqueur à l'abri du contact de l'air, et la dissolution s'effectue même alors plus rapidement; il se sépare bien par l'ébullition une petite quantité d'acide titanique, mais cela ne présente aucun inconvénient. La dissolution dont on n'a pas besoin de séparer l'acide titanique qui s'est précipité par l'ébullition, est additionnée d'une grande quantité d'eau, puis essayée au moyen d'une dissolution titrée d'hyperpermanganate de potasse. L'eau que l'on ajoute a pour but d'empêcher l'acide chlorhydrique d'exercer une action désoxydante sur la colonne liquide de dissolution rouge d'hyperpermanganate de potasse, à mesure qu'elle tombe dans la liqueur.

L'analyse au moyen de l'essai par l'iode de *Bunsen* donne des résultats plus exacts, mais elle exige plus de temps. Dans cette méthode, on traite la dissolution chlorhydrique de fer titané par un volume exactement mesuré d'une dissolution titrée de chlorate de potasse, dont on doit ajouter plus qu'il n'en faut pour opérer l'oxydation complète du fer. Par une ébullition prolongée, l'excès de chlore est chassé dans une dissolution d'iode de potassium dans laquelle on le détermine par méthode volumétrique au moyen de dissolutions titrées d'iode et d'hyposulfite de soude (que l'on doit préférer à l'acide sulfureux).

Nous devons encore citer une autre méthode, qui a été indiquée par *Mosander*. Dans cette méthode, après avoir préalablement réduit la combinaison en poudre très fine et l'avoir bien desséchée, on en introduit un poids déterminé dans un tube de porcelaine, dans lequel on fait passer un courant de gaz hydrogène bien sec, et on le calcine jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'eau par la réduction des oxydes du fer, ce que l'on peut facilement reconnaître au moyen d'un tube de verre que l'on adapte à l'extrémité du tube de porcelaine et dans lequel les vapeurs d'eau, entraînées par le gaz hydrogène, viennent se condenser. La substance doit être maintenue encore au rouge pendant une heure après que l'on ne peut plus observer aucune production d'eau. Il suffit d'une calcination au rouge pendant deux heures et demie à trois heures pour que l'opération soit terminée. (Des expériences ultérieures ont cependant montré que, si la quantité de substance à analyser s'élevait à quelques grammes, une calcination d'une demi-heure au rouge intense était nécessaire.) La combinaison doit, pour être introduite dans le tube de porcelaine, être placée dans une nacelle de porcelaine; si, en effet, on employait une nacelle de platine, une petite quantité de fer réduit pourrait s'allier avec le platine. La perte de poids de la combinaison représente la quantité d'oxygène qui s'en est séparée. Dans cette analyse, on ne doit pas conseiller de recueillir l'eau qui s'est produite et d'en déterminer le poids, afin d'obtenir ainsi un moyen de contrôler le résultat : en effet, on n'obtient que très difficilement une concordance entre l'oxygène de l'eau produite et la perte de poids que la substance a subie, et qui représente l'oxygène qu'elle a perdu. Lorsqu'on fait passer pendant longtemps le courant de gaz hydrogène sur la substance, il n'est ordinairement pas possible d'obtenir ce gaz hydrogène entièrement sec. On obtient, par suite, plus d'eau que l'on ne devrait en obtenir. Si l'on admet dans le fer titané la présence de l'acide titanique en combinaison avec le protoxyde et le sesquioxyde de fer, on doit admettre aussi que l'acide titanique, en présence du fer, a été réduit au rouge intense par le gaz hydrogène à l'état de sesquioxyde de titane. Mais si l'on admet dans le fer titané la présence du sesquioxyde de titane en combinaison avec le sesquioxyde de fer, ce sesquioxyde de titane doit résister à l'action réductrice du gaz hydrogène, et la perte de poids provient de la réduction des oxydes du fer. Le résidu, que l'on a laissé refroidir dans le gaz hydrogène et qui s'est légèrement agrégé, est pesé, puis traité par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout le fer avec dégagement de gaz hydrogène. Pour dissoudre les dernières portions du fer, il faut cependant les faire digérer à chaud avec de l'acide chlorhydrique concentré, parce que la présence de l'oxyde de titane empêche l'action de l'acide sur le fer. L'oxyde de titane reste insoluble.

Dans la dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique, on peut déterminer le fer par les méthodes connues. Si, outre les oxydes du fer et l'acide titanique, il existe encore dans la combinaison d'autres parties constituantes, on doit les séparer des oxydes du fer par les méthodes connues.

— En évaporant jusqu'à siccité la dissolution dont on a précipité le sesquioxyde de fer et en calcinant le résidu de la dessiccation, on obtient quelquefois une très petite quantité de résidu, insoluble dans l'acide chlorhydrique, qui est composé d'acide titanique mélangé avec une petite quantité d'acide silicique.

Le sesquioxyde de titane qui est resté insoluble après le traitement par l'acide chlorhydrique, n'est jamais complètement pur; il a une couleur gris de plomb plus ou moins prononcée, et il est déjà en partie transformé en acide titanique. Si, après en avoir opéré la dessiccation, on le calcine au contact de l'air, il augmente de poids et se transforme en acide titanique de couleur jaune. On rend ce dernier soluble, soit en le traitant à chaud par l'acide sulfurique concentré, soit en le faisant fondre avec du bisulfate de potasse. On ajoute une grande quantité d'eau; on précipite dans la dissolution ainsi obtenue l'acide titanique en faisant bouillir et en ajoutant en même temps de l'acide sulfureux, et on détermine dans la liqueur filtrée la petite quantité de protoxyde de fer, de protoxyde de manganèse et de magnésie qui peut s'y trouver.

D'après *Berthier*, on peut séparer l'acide titanique des oxydes du fer, ainsi que des oxydes du manganèse, du zinc, du cobalt, du nickel et de l'uranium, en opérant comme pour la séparation de la zirconite et des oxydes du fer (page 145). Mais en effectuant cette séparation par cette méthode, on obtient toujours, même lorsqu'on observe bien les précautions nécessaires, une quantité d'acide titanique bien moindre que celle que l'on devrait obtenir. Si cependant on laisse reposer pendant quelque temps la liqueur qui a été séparée par filtration de l'acide titanique resté insoluble, et qui contient de l'hyposulfite de protoxyde de fer, la totalité de l'acide titanique qui s'était dissous s'en précipite avec le soufre. Si, après avoir recueilli ce dépôt sur un filtre et l'avoir lavé, on le calcine, on obtient assez exactement la quantité d'acide titanique qui manquait : cet acide titanique est légèrement coloré en brunâtre par une trace excessivement petite de sesquioxyde de fer. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du dépôt, on opère l'oxydation du fer au moyen de l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse, et on détermine la quantité exacte de sesquioxyde de fer en le précipitant par l'ammoniaque.

Séparation de l'acide titanique et de la zirconite.

La séparation de l'acide titanique et des substances qui ne peuvent pas être précipitées à l'état de sulfures au moyen du gaz hydrogène sulfuré ou au moyen du sulfure d'ammonium, et qui peuvent au contraire, de même que l'acide titanique, être précipitées complètement par l'ammoniaque, présente déjà de grandes difficultés; mais c'est la séparation de l'acide titanique et de la zirconite qui présente les difficultés les plus exceptionnelles. On a déjà fait observer (ANALYSE QUALITATIVE, page 286 et page 1028) que l'acide titanique et la zirconite, lorsqu'ils sont combinés ensemble,

présentent des propriétés tout autres que celles qu'ils possèdent en cas contraire, et que les réactifs qui les précipitent de leurs dissolutions, lorsqu'ils ne sont pas combinés, perdent souvent cette propriété lorsqu'ils se rencontrent ensemble. On ne connaît, par suite, aucune méthode qui permette de les séparer, et il est souvent même très difficile de reconnaître leur présence lorsqu'ils se trouvent ensemble dans la même combinaison.

Si, dans ses dissolutions, on pouvait réussir à bien déterminer la quantité de l'acide titanique en le transformant en sesquioxyle de titane par l'action du cuivre (ou peut-être d'autres métaux), cela donnerait peut-être un moyen de déterminer la quantité de l'acide titanique lorsqu'il se trouve en présence de la zircone, qui n'est, au contraire, pas réduite par le cuivre.

Une méthode convenable de séparation de l'acide titanique et de la zircone serait du reste d'autant plus utile, que ces deux substances se rencontrent ensemble dans plusieurs minéraux.

Séparation de l'acide titanique et des oxydes du cerium.

L'acide titanique qui se rencontre avec les oxydes du cerium dans quelques combinaisons naturelles, ne peut en être séparé qu'avec quelque difficulté. La meilleure manière d'opérer cette séparation est de dissoudre la combinaison dans l'acide chlorhydrique, en ayant soin de ne pas employer une trop grande quantité d'acide libre, et de séparer dans la dissolution chlorhydrique ainsi obtenue les oxydes du cerium au moyen du sulfate de potasse (page 91).

Lorsqu'une combinaison d'acide titanique et d'oxyde de cerium est insoluble, ou n'est que très peu soluble dans les acides, on doit commencer par la faire fondre avec du bisulfate de potasse. Il faut avoir soin d'employer un excès suffisant de bisulfate de potasse, et de ne pas ajouter une trop grande quantité d'acide sulfurique à la masse pendant sa fusion. Si, après le refroidissement, on traite la masse fondue d'abord par une petite quantité d'eau, et si on y ajoute ensuite une dissolution de sulfate de potasse, tout le protoxyde de cerium reste insoluble. L'acide titanique, au contraire, reste dissous, pourvu qu'on ait eu soin d'éviter toute élévation de température, et il peut être séparé, par filtration, du sel de cerium insoluble que l'on doit laver au moyen d'une dissolution concentrée de sulfate neutre de potasse. On continue à laver jusqu'à ce qu'il n'existe plus d'acide titanique dans l'eau de lavage, ce que l'on peut reconnaître en y ajoutant de l'ammoniaque qui ne doit y précipiter aucune trace d'acide titanique. On réunit la dissolution et les eaux de lavage (ainsi que la petite quantité d'eau de lavage dont on s'est servi pour en faire l'essai); on étend d'eau la liqueur totale, et on y précipite l'acide titanique par l'ébullition. Le sel double de protoxyde de cerium qui est resté insoluble, est ensuite traité comme on l'a expliqué page 91.

Séparation de l'acide titanique et de l'yttria.

On peut effectuer, au moyen du carbonate de baryte, la séparation de l'acide titanique et de l'yttria; mais il vaut mieux précipiter, dans la dissolution sulfurique étendue de la combinaison, l'acide titanique au moyen de l'ébullition; l'yttria reste alors dissoute.

Séparation de l'acide titanique de la glucine et de l'alumine.

On peut séparer l'acide titanique de la glucine et de l'alumine en précipitant, dans la dissolution sulfurique étendue de la combinaison, l'acide titanique par l'ébullition. On ne peut pas opérer cette séparation au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, ni par la fusion avec l'hydrate de potasse dans un creuset d'argent, parce que l'acide titanique n'est pas entièrement insoluble dans un excès d'hydrate de potasse.

Séparation de l'acide titanique et de la magnésie.

On peut séparer l'acide titanique de la magnésie, dans une dissolution chlorhydrique, en traitant par le carbonate de baryte, et dans une dissolution sulfurique, en faisant bouillir. Ce dernier mode de séparation doit même être préféré au premier. On peut aussi sursaturer la dissolution par l'ammoniaque, et la faire bouillir légèrement jusqu'à ce que l'ammoniaque libre en soit chassée. La magnésie reste alors dissoute.

Séparation de l'acide titanique et de la chaux.

L'acide titanique qui se rencontre avec la chaux dans plusieurs minéraux, peut en être séparé au moyen de l'ammoniaque. Pendant la filtration, l'acide titanique précipité doit être préservé, autant que possible, du contact de l'air, afin qu'il ne se produise pas de carbonate de chaux qui s'y mélangerait. Mais comme l'acide titanique précipité par l'ammoniaque est très volumineux, il est souvent difficile d'éviter complètement qu'il contienne du carbonate de chaux, surtout lorsque la quantité de chaux contenue dans la dissolution était très considérable. Il n'est cependant pas nécessaire d'observer toutes ces précautions lorsque, après la précipitation par l'ammoniaque, on fait bouillir le tout jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée; mais on obtient alors l'acide titanique à un état sous lequel il ne se dissout pas facilement dans les acides étendus : à cet état, il peut du reste être facilement recueilli sur un filtre et bien lavé. La liqueur, filtrée et séparée ainsi de l'acide titanique, contient la totalité de la chaux.

Dans la plupart des cas, on est forcé de séparer la chaux de l'acide titanique, de la même manière que les autres bases fortes, par l'ébullition de la dissolution sulfurique. On préfère ce mode de séparation, malgré le peu

de solubilité du sulfate de chaux, à la séparation au moyen de l'ammoniaque lorsqu'on a été forcé, pour décomposer la combinaison, de la faire chauffer avec de l'acide sulfurique ou de la faire fondre avec du bisulfate de potasse. Si la quantité de chaux n'est pas considérable, l'acide titanique précipité ne contient pas de chaux, pourvu que son lavage ait été opéré avec soin; mais, même si la quantité de chaux est considérable par rapport à celle de l'acide titanique, le sulfate de chaux, qui est bien plus soluble dans une dissolution de sulfate de potasse que dans l'eau, peut être complètement séparé de l'acide titanique par des lavages. Si, du reste, on dissout encore une fois l'acide titanique précipité en le faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré, et si, dans la dissolution étendue d'une grande quantité d'eau, on précipite encore une fois l'acide titanique par l'ébullition, on est certain d'obtenir l'acide titanique entièrement pur de toute trace de chaux. — Dans la dissolution de l'acide titanique et de la chaux dans l'acide sulfurique ou dans le bisulfate de potasse, on peut du reste opérer la séparation de ces deux substances de la même manière que dans une dissolution chlorhydrique, en sursaturant par l'ammoniaque et en chauffant jusqu'à ce que l'ammoniaque libre se soit volatilisée. La liqueur, filtrée et séparée ainsi de l'acide titanique précipité, contient toute la chaux.

Séparation de l'acide titanique de la strontiane et de la baryte.

La meilleure méthode pour séparer, dans une dissolution chlorhydrique, l'acide titanique de la strontiane et de la baryte, est de traiter cette dissolution par l'ammoniaque; on fait bouillir ensuite le tout jusqu'à ce que l'ammoniaque libre se soit volatilisée, puis on filtre. La liqueur filtrée contient la totalité de la strontiane et de la baryte. — Lorsque, pour décomposer la combinaison de l'acide titanique avec les bases indiquées, on la fait chauffer avec de l'acide sulfurique concentré ou bien on la fait fondre avec du bisulfate de potasse, et lorsqu'on additionne ensuite le tout d'une grande quantité d'eau, le sulfate de baryte reste insoluble, tandis que l'acide titanique se dissout. Comme on ne doit pas chauffer, le sulfate de baryte se rassemble difficilement, et la liqueur est difficile à obtenir claire. Lorsque le sulfate de baryte s'est bien rassemblé, on le lave avec de l'eau à la température ordinaire. Si c'est une combinaison de l'acide titanique avec la strontiane que l'on doit analyser, et si on la traite de la même manière, la plus grande partie seulement du sulfate de strontiane reste insoluble dans l'eau que l'on a ajoutée: on en opère le lavage en employant pour ce lavage de l'eau à la température ordinaire. Une très petite portion du sulfate de strontiane reste dissoute avec la totalité de l'acide titanique. On sursature la dissolution par l'ammoniaque, et on la fait bouillir jusqu'à ce que l'ammoniaque libre se soit volatilisée. L'acide titanique est ainsi précipité, tandis que la strontiane reste complètement dissoute et se trouve dans la liqueur filtrée.

Séparation de l'acide titanique et des oxydes alcalins.

Lorsque la combinaison qui contient en même temps l'acide titanique et les oxydes alcalins fixes, est soluble dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique, ainsi que cela se présente pour les titanates alcalins qui n'ont pas été calcinés, on opère dans la dissolution la séparation de l'acide titanique et des oxydes alcalins au moyen de l'ammoniaque. La liqueur, filtrée et séparée ainsi de l'acide titanique, contient les oxydes alcalins à l'état de chlorures ou bien à l'état de sulfates que l'on peut obtenir en évaporant cette liqueur.

Si la combinaison est insoluble dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique étendu, comme cela se présente pour les titanates alcalins qui ont été calcinés, on doit la dissoudre en la faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré. On peut exécuter cette opération dans une capsule de platine, et on doit chauffer jusqu'à ce qu'une portion de l'excès d'acide sulfurique se soit volatilisée. La masse refroidie est soluble dans l'eau. S'il restait un petit résidu insoluble, ce qui n'a ordinairement lieu que lorsque la combinaison calcinée n'avait pas préalablement été réduite en poudre très fine, on doit décanter la dissolution et traiter de nouveau le résidu par l'acide sulfurique concentré. — On précipite ensuite dans la dissolution l'acide titanique, soit en traitant cette dissolution par l'ammoniaque, soit en la faisant bouillir. La liqueur, après que l'on en a séparé l'acide titanique, contient les oxydes alcalins à l'état de sulfates, que l'on doit calciner avec une petite quantité de carbonate d'ammoniaque, conformément à la méthode connue (page 2).

Si le titanate alcalin calciné à analyser ne pouvait pas être facilement, ni entièrement décomposé en le faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré, on devrait le faire fondre avec du bisulfate d'ammoniaque. Cette fusion peut, comme la fusion des titanates avec le bisulfate de potasse, être opérée dans un grand creuset de platine. On dissout dans l'eau la masse fondue, et, dans la dissolution étendue d'une grande quantité d'eau, on précipite l'acide titanique par l'ébullition. Dans la liqueur filtrée, on détermine la quantité de sulfates alcalins fixes de la manière expliquée page 9.

Il existe encore une autre méthode par laquelle on peut analyser les titanates alcalins, même lorsqu'ils ont été calcinés et lorsqu'ils sont insolubles dans les acides étendus. Après avoir réduit la substance en une poudre aussi fine que possible, on la mélange dans un creuset de platine avec cinq fois son poids de chlorure d'ammonium pur, et on calcine le mélange jusqu'à ce que le chlorure d'ammonium se soit volatilisé. La combinaison titanique subit une augmentation de poids; en même temps l'oxyde alcalin se transforme en chlorure, tandis que l'acide titanique, au contraire, reste sans modification. On réitère la calcination avec le chlorure d'ammonium jusqu'à ce que le poids du résidu ne change plus. De l'aug-

mentation de poids, on peut déduire la proportion d'acide titanique et d'oxydes alcalins que contenait la combinaison. En effet, l'augmentation de poids provient de ce que l'oxyde alcalin a absorbé du chlore et a perdu son oxygène. Or l'augmentation de poids trouvé est à la quantité de chlore avec laquelle le métal de l'oxyde alcalin s'est combiné, comme la différence des poids atomiques du chlore et de l'oxygène est au poids atomique du chlore. Cette quantité de chlore étant connue, on peut en déduire la quantité de métal alcalin. La quantité d'acide titanique est donnée par la différence entre le poids de la combinaison après sa calcination avec le chlorure d'ammonium et le poids de chlorure alcalin obtenu.

Dans la calcination de l'acide titanique avec le chlorure d'ammonium, il paraît se volatiliser une trace de chlorure de titane; il serait même possible que, par l'action d'une température rouge très intense, il se volatilisât une petite quantité de chlorure alcalin, ce qui n'a lieu du reste que si, après la volatilisation complète du chlorure d'ammonium, on a continué à calciner fortement. Dans tous les cas, la perte est très peu considérable.

On peut obtenir un contrôle de la détermination de l'oxyde alcalin et de l'acide titanique en traitant par l'eau le résidu de la calcination de la combinaison avec le chlorure d'ammonium. L'acide titanique reste ainsi insoluble, et on peut en déterminer le poids; d'autre part, on peut évaporer la dissolution et obtenir ainsi les chlorures alcalins. Il est bon de ne pas négliger d'opérer ce contrôle.

On doit encore observer que les titanates alcalins qui ont été calcinés pendant trop longtemps et trop fortement, peuvent, surtout lorsqu'ils ne contiennent qu'une petite quantité d'oxyde alcalin, résister à l'action du chlorure d'ammonium, à une température élevée. On doit alors les décomposer par la fusion avec le bisulfate d'ammoniaque.

XL. — TANTALE.

DOSAGE DE L'ACIDE TANTALIQUE.

L'acide tantalique peut être séparé de la plupart des combinaisons qui en contiennent au moyen de l'acide sulfurique, avec lequel il forme une combinaison insoluble; on le sépare surtout facilement, au moyen de l'acide sulfurique, de la plupart des bases qui forment avec l'acide sulfurique des sels solubles dans l'eau. Après avoir lavé le sulfate d'acide tantalique, ce qui lui fait perdre une partie de son acide sulfurique, on le calcine afin d'en séparer entièrement l'acide sulfurique, et on détermine son poids. Pour accélérer la volatilisation de l'acide sulfurique, on introduit avant la calcination, dans le creuset, un petit morceau de carbonate d'ammoniaque.

Récemment précipité, l'acide tantalique se dissout dans les autres acides, et notamment dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique, mais cependant toujours avec difficulté (ANALYSE QUALITATIVE, page 294). Dans la dissolution acide ainsi obtenue, l'acide tantalique peut être précipité par l'acide sulfurique étendu, surtout avec l'aide de l'ébullition; on doit cependant observer que, lorsqu'il y a de l'acide chlorhydrique, aussi bien que de l'acide nitrique, la totalité de l'acide tantalique n'est pas précipitée, tandis que, lorsque ces deux acides ne s'y trouvent pas, on peut, surtout dans des dissolutions alcalines, précipiter complètement l'acide tantalique, au moyen de l'acide sulfurique, avec l'aide de la chaleur.

L'acide tantalique peut du reste être précipité complètement, au moyen de l'ammoniaque, de ses dissolutions dans les acides, même lorsque ces dissolutions contiennent une très grande quantité d'acide libre : en effet, la présence des sels ammoniacaux n'empêche pas sa précipitation par l'ammoniaque. Si, par suite, dans une dissolution acide, l'acide tantalique n'a pas été entièrement précipité par l'acide sulfurique, les traces d'acide tantalique qui sont restées dissoutes peuvent être complètement précipitées par l'ammoniaque.

Les combinaisons de l'acide tantalique que l'on rencontre dans la nature et qui ont reçu le nom de tantalites, résistent à l'action dissolvante des acides; même en les faisant digérer pendant longtemps à l'état de poudre fine avec l'acide sulfurique concentré, et en les faisant chauffer avec cet acide jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide se soit volatilisée, on ne peut pas les décomposer : on ne peut en séparer ainsi que des traces de sesquioxyde de fer. On peut cependant en opérer la décomposition en les calcinant au rouge avec du carbonate de potasse ou de l'hydrate de potasse.

Si l'on fait fondre avec du carbonate de potasse, dans un creuset de platine, la tantalite, préalablement réduite en poudre fine, qui contient, outre l'acide tantalique, du protoxyde de fer, du protoxyde de manganèse et de petites quantités d'acide tungstique et de bioxyde d'étain, quelquefois même de grandes quantités de ce dernier oxyde, et si on traite par l'eau la masse fondue, l'eau dissout le tantalate de potasse et le manganate vert de potasse, et le résidu qui ne se dissout pas contient surtout du sesquioxyde de fer et une grande quantité de tantalate acide de potasse. Si on fait bouillir la dissolution verte que l'on ne peut pas séparer facilement, par filtration, du résidu insoluble, parce que, si on veut laver ce résidu insoluble, l'eau de lavage passe laiteuse au travers du filtre (ce que l'on ne peut empêcher qu'en ajoutant à l'eau de lavage une très petite quantité de carbonate de potasse), elle devient brunâtre. Si on la fait bouillir pendant quelque temps avec un excès d'acide sulfurique étendu, l'acide tantalique s'en sépare à un état de très grande pureté. Mais si on fait également bouillir, avec de l'acide sulfurique étendu, le résidu insoluble dans l'eau, l'acide tantalique qui se sépare n'est pas pur de toute trace de potasse. Il faut, après l'avoir bien lavé, le faire fondre avec du

sulfate acide d'ammoniaque, traiter par l'eau la masse fondue et faire bouillir le tout, filtrer, laver et calciner pour obtenir l'acide tantalique à l'état pur. — Dans les liqueurs que l'on a séparées de l'acide tantalique par filtration, on détermine les oxydes du manganèse et du fer par les méthodes connues.

Si l'on fait fondre la tantalite avec du carbonate de soude, la décomposition s'opère d'une manière analogue; mais on n'obtient pas beaucoup de manganate de soude ou bien on n'en obtient même pas du tout, et lorsqu'on traite par l'eau la masse fondue, cette eau ne se colore pas en vert. L'eau ne contient du reste à peu près que l'excès de carbonate de soude et ne contient pas de tantalate de soude, ce sel étant très peu soluble ou presque insoluble dans une dissolution de carbonate de soude. C'est seulement lorsqu'on a enlevé, au moyen de l'eau, le carbonate de soude, qu'une partie, mais non la totalité de l'acide tantalique, se dissout; une quantité assez forte d'acide tantalique reste dans le résidu insoluble sous forme de tantalate acide de soude. En faisant bouillir avec de l'acide sulfurique concentré la dissolution qui paraît toujours brunâtre, on peut en précipiter complètement l'acide tantalique. On ne peut pas opérer complètement le lavage du résidu insoluble : en effet, l'eau de lavage passe laiteuse au travers du filtre; on peut cependant l'empêcher en ajoutant à l'eau de lavage une très petite quantité de carbonate de soude. Après avoir été ainsi lavé, le résidu insoluble peut être décomposé par l'acide sulfurique de la même manière que la masse insoluble qui s'est produite dans la fusion de la tantalite avec le carbonate de potasse.

Si l'on fait fondre la tantalite avec de l'hydrate de potasse dans un creuset d'argent, l'acide tantalique se dissout complètement sous forme de tantalate de potasse; lorsqu'on fait bouillir ensuite avec de l'acide sulfurique étendu en même temps ce qui s'est dissous et ce qui ne s'est pas dissous, on obtient bien de l'acide tantalique pur, tandis que les oxydes du fer et du manganèse se dissolvent; mais ce mode de décomposition ne doit surtout pas être employé, à cause de la nécessité où l'on est d'employer un creuset d'argent.

La meilleure méthode, pour décomposer les combinaisons de l'acide tantalique, est la fusion avec le bisulfate de potasse, que *Berzelius* a recommandée le premier. Après avoir réduit la substance en une poudre aussi fine que possible, on la fait fondre au-dessus d'une lampe, dans un creuset de platine spacieux, avec six fois son poids de bisulfate de potasse. Le meilleur mode d'opérer est de verser sur du sulfate neutre de potasse la quantité convenable d'acide sulfurique concentré, de faire fondre le tout jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille, de projeter sur la masse refroidie la poudre de tantalite préalablement bien desséchée, et de faire fondre de nouveau. On évite ainsi le fort boursoufflement de la masse. La tantalite se dissout complètement dans la masse en fusion. Lorsque la masse est devenue liquide et transparente comme une dissolution bien claire, et lorsqu'on ne peut plus apercevoir au fond du creuset aucune

trace de poudre qui ne soit pas dissoute, on laisse refroidir le creuset. Si on fait ensuite bouillir à plusieurs reprises la masse fondue avec de l'eau dans une capsule de platine, il reste comme résidu insoluble de l'acide tantalique que l'on recueille sur un filtre, et dont on opère le lavage.

L'acide tantalique ainsi obtenu n'est cependant pas aussi pur que celui qui est précipité par l'acide sulfurique des dissolutions des tantalates alcalins. Il contient une quantité considérable de sesquioxyde de fer, que l'on ne peut pas en séparer en le traitant par l'acide sulfurique étendu : en effet, tandis qu'un acide tantalique qui contient du sesquioxyde de fer, peut, lorsqu'il n'a pas été fortement calciné, être séparé de tout le sesquioxyde de fer avec lequel il peut être mélangé, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré, il n'en est pas de même lorsqu'on l'a fait fondre avec du bisulfate de potasse. Outre le sesquioxyde de fer, l'acide tantalique ainsi obtenu contient aussi du bioxyde d'étain lorsqu'il y en avait dans la tantalite, et ordinairement de très petites quantités d'acide tungstique. Lorsqu'on a bien lavé cet acide tantalique, on doit donc le purifier avant d'en déterminer la quantité. *Berzelius* avait proposé de le faire digérer avec du sulfure d'ammonium, et de dissoudre ainsi le bioxyde d'étain, ainsi que les petites quantités d'acide tungstique; mais en même temps l'acide tantalique, qui ne se modifie nullement par l'action du sulfure d'ammonium, prend une couleur noir foncé qui vient de ce que le sesquioxyde de fer qu'il contient se transforme en sulfure de fer. On lave ensuite l'acide tantalique avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de sulfure d'ammonium. Comme la quantité de bioxyde d'étain contenue dans quelques espèces de tantalites est très faible, *Berzelius* avait proposé de traiter l'acide tantalique par le sulfure d'ammonium sur le filtre même sur lequel avait été opéré le lavage de l'acide tantalique impur. On adapte l'entonnoir sur un flacon à ouverture étroite, au moyen d'un bouchon percé, de manière que le col de l'entonnoir et le bouchon ferment le flacon aussi hermétiquement que possible. On verse sur l'acide tantalique le sulfure d'ammonium qui ne peut pas s'écouler, et qui reste très longtemps en contact avec l'acide tantalique. Mais lorsqu'il y a sur le filtre une grande quantité d'acide tantalique, le sulfure d'ammonium ne pénètre pas jusqu'à la portion de l'acide qui se trouve au fond du filtre, ce que l'on peut du reste reconnaître très bien à ce que la portion de l'acide tantalique qui se trouve au fond du filtre reste blanche. On peut, dans ce cas, agiter avec une petite spatule de platine l'acide tantalique encore humide, et le mélanger ainsi avec le sulfure d'ammonium; mais si l'on n'opère pas avec beaucoup de soin, on peut déchirer le filtre. Il vaut mieux, dans tous les cas, détacher du filtre l'acide tantalique impur pour le transporter dans un verre, et le faire digérer dans ce verre avec du sulfure d'ammonium.

Le sulfure d'ammonium transforme le bioxyde d'étain en sulfure d'étain et le dissout. Si la quantité de sulfure d'étain est très peu considérable, ce qui arrive le plus fréquemment, on a besoin seulement d'évaporer la dissolution filtrée et de calciner le résidu de l'évaporation au contact de l'air dans

un creuset de porcelaine pour obtenir l'étain à l'état de bioxyde d'étain. Mais si la quantité de bioxyde d'étain contenue dans la tantalite est plus considérable, on doit précipiter de sa dissolution dans le sulfure d'ammonium le sulfure d'étain au moyen d'un acide étendu. On peut opérer cette précipitation au moyen de l'acide chlorhydrique étendu; mais il vaut mieux employer l'acide sulfurique étendu: en effet, si l'on n'avait pas soin de séparer complètement l'acide chlorhydrique du sulfure d'étain par lavage, il pourrait, pendant la calcination du sulfure d'étain, se volatiliser une petite quantité d'étain à l'état de chlorure, ce qui déterminerait une perte. Après avoir précipité le sulfure d'étain et l'avoir bien lavé, on le calcine au contact de l'air. — Si, outre le bioxyde d'étain, il y avait encore dans la tantalite de l'acide tungstique, on séparerait ce dernier de l'étain par une méthode qui sera indiquée plus tard.

L'acide tantalique, mélangé de sulfure de fer, est traité sur le filtre même par de l'acide chlorhydrique très étendu qui dissout le sulfure de fer, en sorte que l'acide tantalique redevient blanc. On ne doit pas employer ici de l'acide chlorhydrique concentré, parce qu'il pourrait dissoudre une petite quantité d'acide tantalique. La dissolution du sesquioxyde de fer et sa séparation de l'acide tantalique par lavage s'opère rapidement. La liqueur filtrée est ordinairement un peu opaline, ce qui vient de ce que l'hydrogène sulfuré qu'elle tient en dissolution a commencé à s'oxyder par l'action de l'air atmosphérique.

Après avoir desséché l'acide tantalique, on le calcine et on détermine son poids. Cet acide tantalique ne contient pas de sulfate de potasse, lorsque, avant de traiter par le sulfure d'ammonium, on a soin de le laver jusqu'à ce que plusieurs gouttes de l'eau de lavage, évaporées sur une lame de platine, ne laissent plus aucun résidu; mais il contient encore de l'acide sulfurique, que l'on peut chasser en le calcinant au rouge. L'acide tantalique reste alors comme résidu à l'état pur. Pour accélérer la volatilisation de l'acide sulfurique, il est bon de projeter dans le creuset de platine, sur l'acide tantalique, un petit morceau de carbonaté d'ammoniaque et de calciner ensuite le tout. On recommence cette opération jusqu'à ce que le poids de l'acide tantalique soit resté le même pour deux pesées consécutives.

Des expériences ultérieures ont cependant montré que l'acide tantalique ne peut pas être complètement séparé de cette manière du bioxyde d'étain et de l'acide tungstique. Pour obtenir à l'état d'entière pureté l'acide que l'on a déjà purifié en le faisant fondre avec du bisulfate de potasse, en traitant la masse fondue par l'eau et en opérant son lavage, on doit faire fondre cet acide dans un creuset de porcelaine avec six fois son poids d'un mélange de parties égales de carbonate de soude et de soufre. On traite par l'eau la masse fondue, et on lave le résidu insoluble avec une dissolution très étendue de sulfure d'ammonium. La dissolution filtrée contient tout le bioxyde d'étain et tout l'acide tungstique à l'état de sulfure d'étain et de sulfure de tungstène; on y verse de l'acide sulfurique très étendu qui

en précipite le sulfure d'étain et le sulfure de tungstène. On peut ensuite évaporer jusqu'à siccité la liqueur filtrée et calciner au contact de l'air la masse desséchée, afin de voir si on peut obtenir encore de cette manière de petites traces d'acide tungstique. Du reste, cela n'arrive pas, ou cela n'arrive que très rarement; si l'on veut cependant se dispenser d'évaporer, on peut essayer, au moyen d'une infusion de noix de galles, la liqueur que l'on a séparée par filtration du sulfure d'étain et du sulfure de tungstène. Si l'on obtient ainsi une indication de la présence d'une certaine quantité d'acide tungstique, on ne doit pas négliger d'évaporer la liqueur. On calcine le sulfure d'étain et le sulfure de tungstène précipités, et on traite le résidu de la calcination comme cela sera indiqué plus loin à l'article TUNGSTÈNE. — Le résidu insoluble, après avoir été bien lavé, est formé de sulfure de fer et de tantalate acide de soude, à un état tel qu'il ne peut pas être attaqué par l'acide chlorhydrique étendu. On doit, par suite, faire digérer le résidu avec de l'acide chlorhydrique étendu qui dissout le sulfure de fer, dont la dissolution doit être réunie à la liqueur que l'on a séparée par filtration de l'acide tantalique impur. On ne peut pas séparer complètement la soude du tantalate acide de soude en le faisant digérer avec de l'acide sulfurique : il faut le faire fondre avec du bisulfate de potasse, et traiter par l'eau la masse fondue. Après le lavage, il reste de l'acide tantalique entièrement exempt d'oxyde alcalin; si on le calcine ensuite de manière à en séparer l'acide sulfurique, on peut en déterminer exactement le poids.

Lorsqu'on fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau la tantalite que l'on a fait fondre avec du bisulfate de potasse, on obtient, en filtrant toutes ces liqueurs ensemble, une liqueur qui contient les oxydes du fer et du manganèse, et souvent aussi de petites traces de chaux. Si on ajoute à cette liqueur la dissolution de sulfure de fer que l'on a obtenue en traitant par l'acide chlorhydrique étendu l'acide tantalique mélangé de sulfure de fer, on obtient, par leur réunion, une liqueur dans laquelle se trouve réunie la totalité du fer contenu dans la tantalite. Cette liqueur contient ordinairement, en outre, de très petites traces de cuivre, de plomb et d'autres métaux que l'on peut en précipiter à l'état de sulfures en y ajoutant une dissolution d'hydrogène sulfuré. Le précipité est ordinairement d'une couleur brun clair; il est quelquefois très peu considérable. Il suffit, par suite, de le laver, de le dessécher et de le calciner au contact de l'air. Après avoir humecté le résidu de la calcination avec un peu d'acide nitrique, on le calcine de nouveau. Les quantités d'oxyde de cuivre et d'oxyde de plomb que l'on obtient ainsi, sont souvent presque impondérables.

Dans la liqueur filtrée, on transforme par oxydation en sesquioxyde de fer le protoxyde de fer qui s'y trouve; puis on le sépare du protoxyde de manganèse. Cette séparation doit être opérée en ajoutant de l'acétate de soude ou en faisant bouillir, ou bien en traitant par le succinate d'ammoniaque, afin de pouvoir déterminer, dans l'oxyde intermédiaire de manganèse que l'on obtiendra ensuite, la petite quantité de chaux qui peut s'y

trouver. Si, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du succinate de sesquioxyle de fer, on précipite le protoxyde de manganèse par le carbonate de soude, le précipité qui se produit ainsi contient toute la chaux ; on calcine ce précipité au contact de l'air pour y transformer le carbonate de protoxyde de manganèse en oxyde intermédiaire ; on pèse le résidu de la calcination, et on le dissout dans l'acide chlorhydrique. Dans la dissolution, on détermine la petite quantité de chaux de préférence par la méthode indiquée page 128.

Lorsque l'acide tantalique a été séparé des substances étrangères qui l'accompagnaient et lorsqu'on en a déterminé la quantité, il est nécessaire de vérifier d'abord, par une analyse qualitative, si l'acide obtenu est réellement de l'acide tantalique, et n'est pas un autre acide qui présente beaucoup d'analogie avec l'acide tantalique, puis de s'assurer s'il est pur. Le meilleur moyen est de transformer l'acide tantalique en chlorure de tantale, par la méthode qui a été décrite dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 305). Lorsqu'on n'a pas fait fondre l'acide tantalique avec un mélange de carbonate de soude et de soufre, et lorsqu'on l'a traité seulement à l'état humide par le sulfure d'ammonium, le chlorure de tantale obtenu contient ordinairement de petites traces de chlorure rouge de tungstène. Le chlorure de tantale est en outre quelquefois mélangé de très petites traces de chlorure d'étain et de chlorure de titane, qui se distinguent par leur fluidité et par la propriété qu'ils possèdent de fumer fortement au contact de l'air. On peut également reconnaître, au moyen du chalumeau, la présence d'une très petite quantité de bioxyde d'étain.

SÉPARATION DE L'ACIDE TANTALIQUE.

Séparation de l'acide tantalique des oxydes métalliques et des oxydes terreux.

Comme l'acide tantalique est, avec l'acide silicique et les acides du niobium, du petit nombre des oxydes qui ne peuvent pas être dissous par l'acide sulfurique, on peut, au moyen de cet acide, séparer l'acide tantalique de presque tous les autres oxydes lorsqu'ils se trouvent dans des combinaisons qui peuvent être décomposées par l'acide sulfurique. On peut aussi effectuer cette séparation en faisant fondre la combinaison tantalique avec du bisulfate de potasse, au moyen duquel on peut décomposer même les combinaisons qui résistent entièrement ou partiellement à l'action de l'acide sulfurique concentré ; mais on ne doit pas oublier que l'on ne peut pas, en faisant fondre la combinaison avec du bisulfate de potasse et en traitant la masse fondue par l'eau, séparer complètement de l'acide tantalique quelques bases faibles, comme le sesquioxyle de fer. En effet, par la fusion, le sesquioxyle de fer sépare une certaine quantité d'acide sulfurique du sulfate d'acide tantalique et se combine avec l'acide tantalique. Lorsque, par suite, une combinaison qui contient de l'acide tantalique, soumise à la fusion avec un excès de bisulfate de potasse, laisse,

après son traitement par l'eau à la température ordinaire, un résidu insoluble de couleur blanche, ce résidu n'est presque essentiellement composé que d'acide tantalique, ou d'un acide du niobium, ou bien d'acide silicique que l'on peut facilement distinguer. Lorsque la combinaison contenait de la baryte (ou un autre oxyde alcalino-terreux) ou de l'oxyde de plomb, ces oxydes restent aussi, sous forme de sulfates, dans le résidu insoluble et ne se dissolvent pas.

Comme l'acide tantalique, par sa fusion avec les carbonates alcalins, n'est transformé que partiellement en tantalate neutre alcalin qui est soluble dans l'eau, tandis que l'autre partie de l'acide tantalique forme du tantalate acide alcalin, insoluble dans l'eau, les bases qui ne sont pas solubles dans les carbonates alcalins ne peuvent pas être séparées de l'acide tantalique par ce moyen. On a déjà indiqué précédemment que, par la fusion avec l'hydrate de potasse, l'acide tantalique produit du tantalate neutre de potasse soluble dans l'eau, et que l'on peut précipiter de cette dissolution l'acide tantalique à l'état pur en la faisant bouillir avec de l'acide sulfurique, même lorsqu'elle contient beaucoup de manganate de potasse. Cette méthode serait très convenable si, pour cette fusion, il n'était pas nécessaire de se servir d'un creuset d'argent, dont l'emploi présente toujours des inconvénients. La fusion avec le bisulfate de potasse doit donc être préférée à tous les autres modes de décomposition des tantalates. Bien que la masse fondue, traitée par l'eau, donne de l'acide tantalique qui n'est pas pur, mais qui est mélangé de matières étrangères, et notamment de sesquioxyde de fer, la dissolution aqueuse ne contient pas d'acide tantalique; la totalité de cet acide reste au contraire insoluble.

Les bases avec lesquelles l'acide tantalique se rencontre dans la nature, tant dans les tantalites que dans les yttrotantalites, sont la chaux, l'yttria, l'oxyde d'uranium, la magnésie, le protoxyde de fer, et souvent aussi le protoxyde de manganèse, ainsi que de très petites quantités d'acide tungstique, de bioxyde d'étain, de sesquioxyde de cerium, de bioxyde de cuivre et de bioxyde de plomb. Pour séparer ces bases de l'acide tantalique, on pourrait décomposer, au moyen de l'acide sulfurique concentré, la combinaison préalablement réduite en poudre fine; mais comme il ne s'y trouve pas d'oxyde alcalin, on obtient des résultats plus certains en la faisant fondre avec six ou huit fois son poids de bisulfate de potasse. On traite par l'eau la masse fondue, et on lave avec de l'eau chaude l'acide tantalique que l'on a ainsi séparé. Pour le purifier du bioxyde d'étain et de l'acide tungstique qui peuvent y être mélangés, on le fait fondre, conformément à ce qui a été indiqué précédemment, avec trois fois son poids d'un mélange de parties égales de carbonate de soude et de soufre. On traite par l'eau la masse fondue; on précipite de la dissolution, au moyen de l'acide sulfurique, les petites quantités de sulfure d'étain et de sulfure de tungstène qui peuvent s'y trouver, en opérant tout à fait comme on l'a indiqué précédemment. On traite par l'acide chlorhydrique étendu l'acide tantalique, légèrement coloré par des traces de sulfure de fer, qui reste comme résidu insoluble; on

ajoute la dissolution chlorhydrique du sulfure de fer à la liqueur que l'on a obtenue en traitant par l'eau la masse fondue résultant de la fusion du minéral avec du sulfate acide de potasse; d'autre part, pour purifier l'acide tantalique de toute trace de soude qui pourrait y être mélangée, on le fait fondre de nouveau avec du bisulfate de potasse. En traitant la masse fondue par l'eau chaude, on obtient l'acide tantalique dont on détermine le poids, après l'avoir calciné.

La liqueur que l'on obtient en traitant par l'eau la masse fondue qui résulte de la fusion du minéral avec le bisulfate de potasse, est traitée d'abord par le gaz hydrogène sulfuré, qui en précipite du sulfure de cuivre et du sulfure de plomb en quantités si peu considérables que l'on peut, après les avoir grillés dans un petit creuset de porcelaine, déterminer leur poids; on peut ensuite s'assurer, au moyen du chalumeau, que le résidu de cette calcination contient bien du cuivre et du plomb.

La liqueur que l'on a séparée par filtration du sulfure de fer et du sulfure de plomb, contient de l'hydrogène sulfuré que l'on en chasse par l'action de la chaleur; on y transforme le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer au moyen du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique; on ajoute un excès d'ammoniaque, sans cependant chauffer, et on filtre à la température ordinaire, en ayant soin de tenir le tout à l'abri du contact de l'air. Le précipité, qui est composé d'yttria, de sesquioxyde de cerium, de sesquioxyde d'uranium et de sesquioxyde de fer, ne doit pas être chauffé, ni soumis à l'ébullition avec la liqueur qui le surnage, parce qu'il se dissoudrait de l'yttria et du protoxyde de cerium. On le dissout dans l'acide chlorhydrique; on additionne la dissolution d'un excès de carbonate de baryte, et on laisse digérer le tout pendant plusieurs heures à la température ordinaire, en ayant soin d'agiter fréquemment.

Le résidu insoluble qui reste après l'action du carbonate de baryte, est composé de sesquioxyde d'uranium et de sesquioxyde de fer qui ont été précipités par le carbonate de baryte, et de l'excès de carbonate de baryte. Pour séparer les deux oxydes de l'excès de carbonate de baryte, on dissout dans l'acide chlorhydrique le résidu insoluble; on en sépare la baryte au moyen de l'acide sulfurique, et, dans la liqueur filtrée, on précipite les deux oxydes par l'ammoniaque. On sépare ensuite ces deux oxydes en les calcinant dans une atmosphère de gaz hydrogène, conformément à la méthode qui a été indiquée page 248. — Les oxydes qui n'ont pas été précipités par le carbonate de baryte et qui sont restés en dissolution, sont l'yttria et le protoxyde de cerium. Après avoir séparé de la dissolution la baryte au moyen de l'acide sulfurique, on en précipite l'yttria et le protoxyde de cerium au moyen de l'ammoniaque (ou de l'acide oxalique), et on les sépare au moyen du sulfate de potasse (page 91).

Dans la liqueur que l'on a séparée par filtration du précipité qui s'est formé par l'action de l'ammoniaque, il se trouve encore de petites quantités de chaux et de magnésie que l'on peut déterminer par les méthodes connues.

L'analyse devient beaucoup plus facile lorsque la combinaison se décompose complètement par la digestion avec l'acide sulfurique concentré. L'acide tantalique, que l'on obtient alors en étendant d'eau la dissolution sulfurique et en faisant bouillir le tout, est complètement exempt de fer; mais il contient du bioxyde d'étain et de l'acide tungstique, et doit être fondu avec du carbonate de soude et du soufre, conformément à ce qui a été indiqué précédemment. Après avoir séparé par filtration l'acide tantalique de la dissolution sulfurique, on le traite par l'hydrogène sulfuré, qui en précipite du sulfure de cuivre, du sulfure de plomb, et toujours aussi un peu de sulfure de tungstène.

Séparation de l'acide tantalique et de l'acide titanique.

Lorsque l'acide tantalique et l'acide titanique se trouvent ensemble dans une combinaison et lorsqu'on veut en effectuer la séparation, on doit faire fondre la combinaison avec du bisulfate de potasse. Il ne faut pas, dans ce cas, employer une quantité trop faible de bisulfate; mais il faut en employer une quantité qui soit égale à environ douze fois celle de la combinaison à analyser. La masse fondue est traitée par l'eau à la température ordinaire, avec laquelle on doit la laisser en contact, en ayant soin d'agiter fréquemment, jusqu'à ce que la masse fondue se soit complètement divisée. On doit éviter ici toute élévation de température. Le sulfate d'acide titanique se dissout, tandis que le sulfate d'acide tantalique reste insoluble. On lave ce dernier avec de l'eau à la température ordinaire. Malgré cela, l'acide tantalique contient encore un peu d'acide titanique. On doit le faire fondre de nouveau avec du bisulfate de potasse, traiter de nouveau la masse fondue par de l'eau à la température ordinaire, et répéter ce traitement tant que l'eau à la température ordinaire sépare de l'acide titanique de la masse fondue.

Après avoir bien lavé l'acide tantalique, on le calcine et on en détermine le poids. Rarement, il est bien pur; mais on peut le purifier en le faisant fondre avec du carbonate de soude et du soufre, conformément à la méthode qui a été indiquée page 456. Dans la dissolution de sulfate d'acide titanique, on peut précipiter l'acide titanique en traitant par l'ammoniaque, ou bien en faisant bouillir, après avoir préalablement étendu la dissolution d'une grande quantité d'eau. Si la combinaison contenait encore d'autres oxydes, on les retrouve, dans la plupart des cas, dans la dissolution avec le sulfate d'acide titanique.

Séparation de l'acide tantalique et du protoxyde de mercure.

Le protoxyde de mercure peut être séparé de l'acide tantalique par la calcination au rouge intense; l'acide tantalique reste comme résidu. On peut aussi opérer la séparation de l'acide tantalique et du protoxyde de mercure en traitant la combinaison par de l'acide nitrique d'un poids spé-

cifique de 1,2. A la température ordinaire, l'acide nitrique ne réagit pas sur la combinaison préalablement desséchée à 100 degrés; mais si on chauffe, la combinaison se décompose facilement; l'acide tantalique qui se sépare, est compacte, comme le sel avant d'être décomposé. On étend le tout d'une quantité d'eau convenable; on ajoute de l'acide sulfurique et on chauffe; même ainsi, l'acide tantalique ne cesse pas d'être compacte. On filtre et on lave jusqu'à ce que l'on ne puisse plus reconnaître, au moyen de l'hydrogène sulfuré, la présence du mercure dans l'eau de lavage. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide tantalique, et aussi dans l'eau de lavage, on précipite le mercure, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, à l'état de sulfure de mercure, ou mieux, au moyen de l'acide phosphoreux, à l'état de protochlorure de mercure. Après avoir desséché le sulfure ou le protochlorure de mercure obtenus, on les pèse et on les calcine; ils doivent se volatiliser, sans laisser le plus petit résidu d'acide tantalique. — Après avoir desséché l'acide tantalique, on le calcine et on le pèse; pendant la calcination, il se produit un phénomène d'incandescence.

Séparation de l'acide tantalique et de l'oxyde d'argent.

Après avoir desséché, puis calciné la combinaison, et lui avoir fait perdre ainsi l'eau qu'elle contient, on la fait fondre avec du bisulfate de potasse. On traite par l'eau la masse fondue, et, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide tantalique, on précipite l'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique.

En calcinant dans un courant de gaz hydrogène le tantalate d'argent calciné, on réduit l'argent seul à l'état métallique, tandis que l'acide tantalique n'est réduit ni à un degré inférieur d'oxydation, ni à l'état métallique. On peut alors facilement dissoudre l'argent réduit dans l'acide nitrique étendu, qui n'attaque pas l'acide tantalique calciné.

Séparation de l'acide tantalique et du bioxyde de cuivre.

Pour effectuer dans une combinaison la séparation de l'acide tantalique et du bioxyde de cuivre, on dessèche, puis on calcine cette combinaison, afin d'en séparer l'eau qu'elle contient; elle devient alors noire. On la fait fondre avec du bisulfate de potasse; on traite par l'eau la masse fondue, on filtre, et, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide tantalique, on précipite le bioxyde de cuivre, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, à l'état de sulfure de cuivre.

Séparation de l'acide tantalique et des oxydes de l'uranium.

L'acide tantalique se rencontre avec le sesquioxyde d'uranium dans l'yttrotalite, et on a déjà expliqué page 460 comment on doit en séparer

le sesquioxyde d'uranium. En même temps que ce dernier, il se précipite du sesquioxyde de fer et de l'yttria; on dissout le tout dans l'acide chlorhydrique, et on sépare l'yttria des oxydes du fer et de l'uranium au moyen du carbonate de baryte (cette méthode de séparation ne doit être employée que parce que l'on n'en connaît pas de meilleure); on sépare ensuite le sesquioxyde d'uranium du sesquioxyde de fer par la calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène (page 248).

Séparation de l'acide tantalique et des oxydes du fer.

On sépare complètement l'acide tantalique des oxydes du fer en traitant la combinaison par l'acide sulfurique concentré, et en faisant chauffer jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser sous forme de fumées épaisses; on ajoute ensuite de l'eau et on fait bouillir, en ayant soin de maintenir le tout en ébullition seulement pendant peu de temps. Le sesquioxyde de fer est ainsi dissous, tandis que l'acide tantalique reste insoluble.

Lorsque la combinaison de l'acide tantalique avec les oxydes du fer est à un état de densité tel qu'elle ne peut pas être décomposée, même lorsqu'on la fait chauffer pendant quelque temps avec l'acide sulfurique concentré, ainsi que cela se présente pour les tantalites et pour les combinaisons de l'acide tantalique avec le sesquioxyde de fer qui ont été fortement calcinées, on doit les décomposer en les faisant fondre avec du bisulfate de potasse; mais lorsqu'on traite ensuite par l'eau la masse fondue, le sulfate d'acide tantalique obtenu contient du sesquioxyde de fer que l'on ne peut, ainsi qu'on l'a déjà indiqué page 455, séparer, ni par des lavages avec de l'eau, ni même au moyen de l'acide chlorhydrique étendu. Il faut traiter le sulfate d'acide tantalique impur par le sulfure d'ammonium, qui transforme le sesquioxyde de fer en sulfure de fer, que l'on peut ensuite dissoudre au moyen de l'acide chlorhydrique étendu.

On pourrait aussi décomposer la combinaison d'acide tantalique et de sesquioxyde de fer en la calcinant dans une atmosphère de gaz hydrogène, et séparer le fer réduit de l'acide tantalique au moyen de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique étendus.

Séparation de l'acide tantalique et des oxydes du manganèse.

On peut séparer dans une combinaison l'acide tantalique des oxydes du manganèse, non-seulement en faisant chauffer cette combinaison avec de l'acide sulfurique concentré, mais aussi en la faisant fondre avec du bisulfate de potasse. Si on traite par l'eau la masse fondue, l'acide tantalique reste insoluble, tandis que tout le manganèse se dissout à l'état de sulfate de protoxyde de manganèse.

Séparation de l'acide tantalique et de la zircone.

La zircone se rencontre en très petite quantité dans quelques tantalites, et en analysant ces tantalites, on doit prendre garde de ne pas s'apercevoir de la présence de la zircone. Il n'est pas possible d'y séparer complètement la zircone de l'acide tantalique en les chauffant avec de l'acide sulfurique concentré qui dissoudrait la zircone. On ne peut pas non plus effectuer leur séparation en faisant fondre la combinaison avec du bisulfate de potasse.

Dans l'analyse d'une tantalite qui contient une petite quantité de zircone, on peut obtenir cette dernière en trois fractions, en suivant pour cette analyse la marche qui a été indiquée page 454. Si, après avoir fait fondre la tantalite avec du bisulfate de potasse, on traite la masse fondue par l'eau, on trouve une première fraction de la zircone dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide tantalique impur. On précipite dans cette liqueur, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, les petites traces de cuivre qui s'y trouvent; puis on sépare le fer et le manganèse à l'état de sulfures au moyen de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium. On dissout ces sulfures dans l'acide chlorhydrique; on fait passer dans la dissolution le fer à l'état de sesquioxyde de fer, et on précipite le sesquioxyde de fer au moyen du succinate d'ammoniaque. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du succinate de sesquioxyde de fer, l'ammoniaque détermine la précipitation d'une très petite quantité de zircone. — On obtient de la même manière une seconde fraction de la zircone, en traitant par un mélange de carbonate de soude et de soufre l'acide tantalique qui a déjà subi une première fusion avec le bisulfate de potasse, et en le faisant fondre une seconde fois avec du bisulfate de potasse, afin d'en séparer une petite quantité de soude qu'il pourrait contenir. — Une troisième fraction de la zircone se sépare lorsqu'on dissout dans l'acide chlorhydrique le sesquioxyde de fer calciné (Chandler).

Séparation de l'acide tantalique, de l'yttria et des oxydes du cerium.

Les yttrotalantalites contiennent, outre l'yttria, une petite quantité de protoxyde de cerium. Lorsqu'on a fait fondre l'yttrotalantalite avec du bisulfate de potasse, on retrouve ces oxydes dans la liqueur que l'on a séparée par filtration de l'acide tantalique impur; on les sépare et on les détermine en se conformant aux indications qui ont été données page 460.

Séparation de l'acide tantalique de la glucine et de l'alumine.

On sépare l'acide tantalique de la glucine et de l'alumine au moyen de l'acide sulfurique. On n'a pas recherché si, en faisant fondre avec du bisul-

fate de potasse les combinaisons de l'acide tantalique avec l'alumine et avec la glucine, et en traitant par l'eau la masse fondue, il reste avec l'acide tantalique de la glucine et de l'alumine qui ne seraient pas enlevées par des lavages au moyen de l'eau.

Séparation de l'acide tantalique et de la magnésie.

On opère, au moyen de l'acide sulfurique, la séparation de l'acide tantalique et de la magnésie. Si la combinaison a été calcinée, on effectue la séparation par la fusion au moyen du bisulfate de potasse. En traitant par l'eau la masse fondue, toute la magnésie se dissout sous forme de sulfate de magnésie.

Séparation de l'acide tantalique et de la chaux.

La séparation de l'acide tantalique et de la chaux peut aussi être effectuée par le traitement au moyen de l'acide sulfurique, ou par la fusion avec le bisulfate de potasse ; cependant, lorsque la combinaison contenait de grandes quantités de chaux, la séparation de l'acide tantalique et de la chaux est un peu difficile à opérer, à cause du peu de solubilité du sulfate de chaux. Dans quelques tantalites, il se trouve une très petite quantité de chaux, dont on peut opérer la séparation complète en faisant fondre les tantalites avec du bisulfate de potasse et en traitant la masse fondue par l'eau, qui dissout cette petite quantité de chaux sous forme de sulfate de chaux.

Séparation de l'acide tantalique et de la baryte.

La séparation de l'acide tantalique et de la baryte est très difficile : en effet, l'acide sulfurique, dont la combinaison avec la baryte est ordinairement employée à doser cette base, précipite aussi l'acide tantalique de ses combinaisons.

Lorsque la combinaison n'a pas été calcinée, et lorsque, par suite, elle est plus facilement décomposable, on doit la traiter par l'acide nitrique. La baryte se dissout ainsi, tandis que l'acide tantalique reste insoluble ; on doit chauffer pour favoriser la réaction. On évapore jusqu'à siccité la dissolution de nitrate de baryte et on dissout dans l'eau la masse desséchée, qui laisse ainsi comme résidu une petite quantité d'acide tantalique. En recommençant plusieurs fois, on peut séparer complètement l'acide tantalique, de manière que la dissolution de nitrate de baryte en soit exempte. On détermine alors dans cette dissolution la baryte, en la précipitant au moyen de l'acide sulfurique étendu.

Au lieu d'acide nitrique, on peut employer également de l'acide chlorhydrique, en opérant d'une manière analogue ; il faut toutefois éviter un excès de cet acide.

On opère du reste bien mieux la décomposition du tantalate de baryte en le mélangeant avec du chlorure d'ammonium, en calcinant ensuite le mélange jusqu'à volatilisation du chlorure d'ammonium, et en répétant cette opération jusqu'à ce que le poids de la masse calcinée ne se modifie plus. Le résidu de la calcination est formé d'acide tantalique, mélangé avec du chlorure de baryum, que l'on peut séparer l'un de l'autre en traitant par l'eau.

Le tantalate de baryte, récemment précipité et encore humide, peut aussi être décomposé par l'ébullition avec une dissolution de chlorure d'ammonium. Il se dissout du chlorure de baryum, et il se sépare de l'acide tantalique. L'acide tantalique ainsi séparé, après avoir été lavé, calciné, puis pesé, doit être calciné avec du chlorure d'ammonium, conformément à ce qui a été indiqué, afin de s'assurer si on peut encore en séparer ainsi de la baryte.

Séparation de l'acide tantalique et des oxydes alcalins.

Lorsque la combinaison de l'acide tantalique avec l'oxyde alcalin est complètement soluble dans l'eau, ce qui ne se présente que pour les combinaisons neutres de l'acide tantalique avec les oxydes alcalins, ou même pour les combinaisons de l'acide tantalique avec les oxydes alcalins qui contiennent un excès d'hydrate de potasse (tandis que cela n'a pas lieu lorsqu'elles contiennent un excès d'hydrate de soude), on peut opérer sa décomposition complète au moyen de l'acide sulfurique. On ajoute cet acide à la dissolution du sel, et on fait bouillir le tout dans une capsule de platine. L'acide tantalique se sépare complètement à l'état de sulfate d'acide tantalique. Si, après avoir desséché ce dernier, on le calcine avec un peu de carbonate d'ammoniaque, on obtient comme résidu l'acide tantalique dont on détermine le poids. Dans la liqueur filtrée, on détermine la quantité d'oxyde alcalin à l'état de sulfate.

Si l'acide tantalique n'avait pas été complètement précipité et s'il en restait des traces, elles se trouveraient dans la liqueur filtrée, dont on pourrait les précipiter par la sursaturation au moyen de l'ammoniaque. Lorsqu'on a précipité l'acide tantalique par l'acide sulfurique étendu et lorsqu'on a ensuite fait chauffer, il est bon de ne pas négliger de sursaturer par l'ammoniaque la dissolution filtrée, bien que la détermination des oxydes alcalins devienne ainsi plus difficile. Lorsqu'on omet de traiter par l'ammoniaque, il arrive quelquefois que le sulfate alcalin obtenu, traité par l'eau, laisse comme résidu une très petite quantité d'acide tantalique dont on doit déterminer le poids, et que l'on doit retrancher ensuite du poids du sulfate alcalin.

Lorsque, au contraire, la combinaison de l'acide tantalique avec l'oxyde alcalin est un tantalate acide, elle ne donne pas avec l'eau une dissolution claire et ne se dissout pas complètement. Si l'on décompose par l'acide sulfurique la liqueur trouble, on ne peut pas être sûr que la décomposition

soit complète, même lorsqu'on a employé un excès d'acide sulfurique et lorsqu'on chauffe le tout jusqu'à ce qu'une grande partie de l'acide sulfurique se soit volatilisé. Lorsqu'on calcine un tantalate alcalin, acide ou neutre (les tantalates neutres se transforment par la calcination en tantalates acides et en hydrate de potasse), on ne peut plus le décomposer complètement en le faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré.

Si le tantalate n'a pas été fortement calciné, on peut le décomposer complètement en le faisant fondre avec du bisulfate d'ammoniaque. Le tantalate se dissout alors dans le bisulfate d'ammoniaque, en donnant naissance à une masse sirupeuse, entièrement incolore et entièrement transparente, lorsqu'on a employé la quantité convenable de bisulfate. Il est bon, ainsi qu'on l'a déjà indiqué précédemment, d'employer au moins six fois autant de bisulfate que de tantalate, afin d'obtenir une dissolution claire, et on doit, pour opérer la fusion, se conformer à ce qui a été exposé dans la première partie (ANALYSE QUALITATIVE, page 292). Lorsqu'on a employé la quantité convenable de bisulfate, la masse fondue donne avec l'eau une dissolution claire dont l'acide tantalique ne se précipite que par l'action de la chaleur.

Lorsque, au contraire, le tantalate a été soumis à une chaleur très intense, il ne se dissout pas complètement dans le bisulfate d'ammoniaque par fusion, et lorsqu'il ne se produit pas par la fusion une dissolution complète, cela indique qu'il ne s'est pas opéré une décomposition complète. On doit alors, après avoir dissous dans l'eau la masse fondue, séparer par décantation la dissolution de la petite quantité de sel qui est restée insoluble, et la faire fondre de nouveau avec une plus grande proportion de bisulfate d'ammoniaque. Lorsque, même ainsi, tout le sel ne s'est pas dissous, on doit, pour décomposer complètement la portion qui est restée insoluble, la faire fondre avec du bisulfate de potasse. On ne peut plus alors déterminer l'oxyde alcalin directement, et on ne peut le déterminer que par la perte. Dans ce but, on doit laver la partie insoluble, la calciner, la peser, et, après l'avoir fait fondre avec du bisulfate de potasse, y déterminer l'acide tantalique par pesée.

On a déjà fait observer précédemment que la fusion avec le bisulfate d'ammoniaque doit être opérée de préférence dans un ballon de verre vert. Comme la fusion peut avoir lieu à une température rouge sombre, le verre n'est pas encore attaqué. En opérant ainsi, il est plus facile d'observer si l'acide tantalique est entièrement dissous; en outre, surtout lorsque le ballon a un col un peu long, l'acide sulfurique du bisulfate d'ammoniaque se volatilise bien plus difficilement. La fusion avec le bisulfate de potasse, au contraire, pour laquelle il faut employer une température rouge plus intense, ne doit être opérée que dans un creuset de platine.

Lorsque le tantalate alcalin à analyser est complètement soluble dans l'eau, on peut le décomposer en le faisant bouillir avec une dissolution de chlorure d'ammonium, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Il se précipite ainsi de l'acide tantalique avec lequel est combinée une

petite quantité d'ammoniaque, tandis que l'oxyde alcalin reste comme résidu sous forme de chlorure; on peut alors en déterminer la quantité en évaporant jusqu'à siccité la liqueur filtrée et séparée ainsi du tantalate acide d'ammoniaque.

La décomposition du tantalate neutre de soude au moyen du chlorure d'ammonium est complète et sa composition ne peut être déterminée par aucun autre mode de décomposition aussi complètement et aussi sûrement qu'au moyen du chlorure d'ammonium. Dans la décomposition du tantalate de potasse par le chlorure d'ammonium, il paraît rester avec l'acide tantanique une petite quantité de potasse.

Lorsqu'on mélange avec du chlorure d'ammonium en poudre les tantalates alcalins et lorsqu'on maintient le mélange exposé au rouge jusqu'à ce que le chlorure d'ammonium se soit volatilisé et jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de changement de poids, il peut se produire une décomposition complète, mais seulement dans le cas où c'est le sel cristallisé ou le sel desséché à 100 degrés que l'on a soumis à cette opération. Il ne se produit pas ainsi de perte provenant d'une production de chlorure de tantale. On traite la masse calcinée par l'eau qui dissout le chlorure alcalin, tandis que l'acide tantanique reste comme résidu. Le tantalate de soude peut du reste seul être décomposé complètement de cette manière: les combinaisons de l'acide tantanique avec la potasse donnent au contraire, par l'action du chlorure d'ammonium, un tantalate acide qui ne peut pas être décomposé par un nouveau traitement au moyen du chlorure d'ammonium.

Si, du reste, on calcine ou si on chauffe, même faiblement, à une température qui ne soit que légèrement supérieure à 100 degrés la combinaison neutre de l'acide tantanique avec la soude, elle ne peut plus être décomposée complètement par la calcination avec le chlorure d'ammonium. Le sel, parfaitement calciné, n'est plus attaqué par le chlorure d'ammonium.

Une très bonne méthode pour séparer, dans les combinaisons solubles et par conséquent neutres, mais dans ces combinaisons seulement, l'acide tantanique des oxydes alcalins, est celle qui consiste à précipiter dans les dissolutions de ces combinaisons l'acide tantanique, au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, à l'état de tantalate de protoxyde de mercure. Il se produit un précipité abondant, de couleur gris-jaunâtre, qui doit être lavé, non avec de l'eau pure, mais avec une dissolution étendue de nitrate de protoxyde de mercure; on le dessèche, puis on le calcine fortement. Le résidu est de l'acide tantanique pur, dont on détermine le poids. On évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée; on calcine légèrement le résidu de la dessiccation; on y ajoute de l'acide sulfurique; on évapore avec précaution et on calcine fortement la masse desséchée. Il reste comme résidu un sulfate alcalin légèrement acide, que l'on transforme en sulfate neutre en le calcinant avec un peu de carbonate d'ammoniaque.

On ne peut cependant pas analyser de cette manière les tantalates alcalins acides : en effet, ils ne sont pas complètement solubles dans l'eau. Lorsque, par suite, on précipite dans la dissolution trouble l'acide tantalique par le nitrate de protoxyde de mercure, le tantalate de protoxyde de mercure qui se sépare est mélangé de tantalate alcalin acide.

XLI. — NIOBIUM.

DOSAGE DE L'ACIDE HYIONIQUIQUE.

Les combinaisons de l'acide hyponiobique sont les plus importantes des combinaisons du niobium : en effet, parmi les combinaisons du niobium, il n'y a que les combinaisons de l'acide hyponiobique que l'on rencontre dans la nature.

Comme l'acide tantalique, l'acide hyponiobique est séparé de ses combinaisons, notamment de ses dissolutions alcalines, au moyen de l'acide sulfurique, avec lequel il forme une combinaison insoluble. Il est même précipité par l'acide sulfurique étendu plus complètement que l'acide tantalique, dont il reste souvent des traces excessivement petites dans la dissolution.

L'acide hyponiobique est précipité de ses dissolutions alcalines par l'acide chlorhydrique, et, même en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, la précipitation est complète, pourvu que l'on ait soin de ne pas faire bouillir ; mais si on fait bouillir, l'acide hyponiobique peut ensuite se dissoudre lorsqu'on a ajouté de l'eau. L'acide hyponiobique est précipité de cette dissolution par l'ammoniaque. — L'acide nitrique peut précipiter complètement l'acide hyponiobique de ses dissolutions alcalines ; par l'ébullition, il ne se redissout pas d'acide hyponiobique.

Les combinaisons de l'acide hyponiobique que l'on rencontre dans la nature et que l'on appelle columbités, résistent, comme les tantalites, à l'action des acides, mais pas aussi énergiquement que les tantalites. Si l'on chauffe avec de l'acide sulfurique concentré les columbités préalablement réduites en poudre fine, en continuant à chauffer jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser sous forme de fumées épaisses, il s'effectue une décomposition ; mais, même lorsqu'on répète plusieurs fois cette opération, il ne se produit qu'une décomposition incomplète. Il y a cependant une grande différence entre la manière dont l'acide sulfurique concentré se comporte à l'égard des columbités qui sont décomposées, mais seulement en partie, et la manière dont le même acide se comporte à l'égard des tantalites qui ne sont point du tout décomposées.

En général, les combinaisons qui contiennent de l'acide hyponiobique, notamment celles que l'on rencontre dans la nature, peuvent être décomposées et analysées comme les combinaisons analogues de l'acide tanta-

lique. En faisant fondre les columbites avec les carbonates alcalins, on les décompose plus complètement que les combinaisons analogues de l'acide tantalique : en effet, lorsque la fusion a duré un temps suffisant à une température assez élevée et lorsqu'on traite ensuite par l'eau la masse fondue, les hyponiobates alcalins se dissolvent entièrement, et ne laissent pas de résidu d'hyponiobates alcalins acides insolubles. Par la fusion avec l'hydrate de potasse dans un creuset d'argent, il se produit aussi une décomposition complète, et cette décomposition s'opère à une température qui n'a pas besoin d'être aussi élevée pour les columbites que pour les tantalites. Malgré cela, la décomposition par la fusion avec le bisulfate de potasse doit aussi être préférée pour les columbites. On doit, dans cette fusion, se conformer aux indications détaillées qui ont été données lorsqu'il a été question de la décomposition des combinaisons de l'acide tantalique (page 454). Si on traite par l'eau la masse fondue, l'acide hyponiobique reste insoluble à l'état de combinaison avec l'acide sulfurique ; on doit cependant observer que lorsque la combinaison contenait en outre du sesquioxyde de fer et du bioxyde d'étain, l'acide hyponiobique ainsi obtenu n'est pas pur, et c'est ce qui se présente précisément pour les columbites. La quantité de bioxyde d'étain qu'elles contiennent, est très peu considérable : même lorsqu'il s'y rencontre en même temps de l'oxyde de tungstène, sa quantité est toujours très peu importante. Il est par conséquent à peine nécessaire de faire fondre avec un mélange de carbonate de soude et de soufre, pour le purifier, l'acide hyponiobique qui est resté insoluble après le traitement de la masse fondue par l'eau. On doit seulement traiter par le sulfure d'ammonium l'acide hyponiobique que l'on a préalablement lavé avec soin. Après avoir traité par l'eau la masse fondue et avoir attendu qu'elle s'y soit complètement délayée, on laisse se déposer les particules solides qu'elle tient en suspension, et lorsque la liqueur s'est complètement éclaircie, on décante, et on recommence jusqu'à ce que l'acide hyponiobique soit bien lavé. On filtre les liqueurs décantées, et on humecte sur le filtre, avec une petite quantité de sulfure d'ammonium, les petites quantités d'acide hyponiobique qui étaient restées en suspension. L'acide hyponiobique qui est resté dans le verre, est ordinairement transparent et légèrement gélatineux ; on l'humecte d'abord dans le verre avec une petite quantité d'ammoniaque qui le brunit un peu, puis on le traite par le sulfure d'ammonium qui le fait devenir noir en donnant naissance au sulfure de fer. On laisse pendant quelque temps l'acide hyponiobique en contact avec du sulfure d'ammonium à une température très peu élevée, en ayant soin de tenir le tout à l'abri du contact de l'air. On filtre sur le filtre même qui a servi à la filtration des liqueurs décantées et on lave l'acide hyponiobique impur, de couleur noire, avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfure d'ammonium. On doit laisser ensuite la liqueur, contenant le sulfure d'ammonium, s'évaporer spontanément, ou bien la décomposer par de l'acide sulfurique très étendu pour obtenir les petites traces de tungstène et d'étain qu'elle peut contenir.

L'acide hyponiobique, de couleur noire, est traité par l'acide chlorhydrique très étendu, ou mieux par l'acide sulfurique très étendu; on peut le traiter par ces acides sur le filtre même, en ayant soin d'agiter avec beaucoup de précaution au moyen d'une spatule de platine. Du reste, l'acide hyponiobique impur, de couleur noire, peut aussi être transporté dans un verre et traité dans ce verre par les acides indiqués. Lorsque le sulfure de fer est complètement dissous et lorsqu'on ne peut plus observer aucune odeur d'hydrogène sulfuré, on recueille l'acide hyponiobique devenu blanc sur un filtre, autant que possible sur le filtre même qui a servi à la filtration des liqueurs décantées. La liqueur filtrée est ensuite mélangée avec les liqueurs décantées obtenues d'abord.

Toutefois, après avoir fait fondre la combinaison avec du bisulfate de potasse et avoir traité par l'eau la masse fondue, il vaut mieux, au lieu de traiter par le sulfure d'ammonium l'acide hyponiobique ainsi obtenu, le faire fondre avec une quantité sextuple d'un mélange de carbonate de soude et de soufre, ainsi qu'on l'a indiqué pour l'acide tantalique dans les mêmes circonstances (page 456). Ce traitement est un peu compliqué; mais on opère bien mieux ainsi la purification complète de l'acide hyponiobique, et sa séparation des matières étrangères que l'on ne suppose pas exister dans les columbités. On traite par l'eau la masse fondue; on filtre pour séparer l'acide hyponiobique de la dissolution de sulfure de sodium; on sépare de cet acide le sulfure de fer au moyen de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique très étendu, et on le fait fondre encore une fois avec du bisulfate de potasse, pour en séparer la soude avec laquelle il aurait pu se combiner par la fusion avec le mélange de soufre et de carbonate de soude.

On doit observer ici que, dans l'analyse de la columbite, on n'obtient souvent pas en une seule fois la totalité de l'acide hyponiobique. Lorsqu'on traite par l'eau la masse résultant de la fusion avec le bisulfate de potasse, la totalité de l'acide hyponiobique se trouve positivement dans le résidu insoluble. C'est seulement lorsqu'on traite (ainsi qu'on l'a conseillé parfois) le résidu insoluble par l'acide chlorhydrique étendu, afin d'en séparer le sesquioxyde de fer (ce qui du reste ne réussit pas complètement) que l'on peut dissoudre une petite quantité de sulfate d'acide hyponiobique. Mais lorsqu'on fait fondre l'acide hyponiobique impur avec un mélange de carbonate de soude et de soufre, et lorsqu'on traite ensuite par l'eau la masse fondue, il peut se dissoudre, surtout par un lavage prolongé, une petite quantité d'hyponiobate de soude, et l'addition du sulfure d'ammonium à l'eau de lavage n'empêche pas la dissolution de l'hyponiobate de soude, ou du moins ne l'empêche pas complètement. En effet, l'acide hyponiobique n'est pas aussi complètement insoluble que l'acide tantalique dans les dissolutions de sulfure de sodium, de sulfure d'ammonium et de carbonate de soude. Si, après avoir filtré la dissolution de sulfure de sodium, on en précipite au moyen de l'acide sulfurique étendu, ou, ce qui est moins convenable, au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, le

sulfure d'étain (et le sulfure de tungstène) qu'elle peut contenir, il se précipite en même temps une très petite quantité d'acide hyponiobique. On sépare, ainsi que cela sera expliqué plus loin à l'article TUNGSTÈNE, l'acide tungstique du sulfure d'étain transformé en bioxyde d'étain en réduisant, au moyen du gaz hydrogène, le bioxyde d'étain à l'état d'étain métallique, que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique. Le niobium qui reste avec l'oxyde de tungstène, en est ensuite séparé, comme cela sera indiqué plus loin à l'article TUNGSTÈNE.

Dans les liqueurs filtrées que l'on obtient en traitant par l'eau la masse fondue résultant de la fusion du minéral avec le bisulfate de potasse et auxquelles on a réuni la dissolution chlorhydrique du sulfure de fer, il se produit, par l'action du gaz hydrogène sulfuré, un précipité très peu considérable de sulfure de cuivre qui est quelquefois mélangé de sulfure de plomb. On peut se contenter de transformer cette très petite quantité de sulfures en oxydes par le grillage dans un petit creuset de porcelaine et d'en déterminer ensuite la quantité.

Dans la liqueur filtrée, il existe très fréquemment, outre les oxydes du fer et du manganèse, de l'oxyde d'uranium, de l'yttria, et aussi de la chaux et de la magnésie. On sépare ces bases les unes des autres en opérant comme il a été indiqué page 459, lorsqu'il a été question de l'analyse des ytrotantalites.

SÉPARATION DE L'ACIDE HYPONIObIQUE.

Séparation de l'acide hyponiobique et de l'acide tantalique.

L'acide hyponiobique et l'acide tantalique n'ont pas encore été rencontrés ensemble jusqu'ici. Leur séparation présente du reste de grandes difficultés.

La seule méthode par laquelle on puisse les séparer et qui ne donne que des résultats approximatifs, est la suivante : Pour séparer les deux acides lorsqu'ils se trouvent ensemble (si on les rencontrait ensemble dans un même minéral, ils seraient séparés ensemble dans le cours de l'analyse de ce minéral), on doit les faire fondre avec de l'hydrate de soude dans un creuset d'argent pour les transformer en hyponiobate et en tantalate de soude. On délaye dans l'eau la masse fondue et on décante la dissolution pour la séparer de la partie insoluble. Après que l'on a séparé de cette dernière l'excès de soude, elle se dissout complètement dans l'eau chaude. On ajoute à la dissolution refroidie une quantité de l'eau mère décantée d'abord qui soit telle qu'il ne puisse pas encore se séparer d'hyponiobate ni de tantalate de soude, puis on fait passer du gaz acide carbonique dans la dissolution. Bien que, dans des dissolutions alcalines, l'acide tantalique soit précipité bien plus promptement que l'acide hyponiobique, ils sont précipités simultanément à l'état de sels acides d'une liqueur qui les contient tous deux, et la précipitation est même si complète, que la

liqueur filtrée ne se trouble plus et ne devient plus opaline lorsqu'on la sursature par l'acide sulfurique. Pendant que le précipité est encore humide, on le fait bouillir d'abord dans une capsule de platine avec une dissolution étendue d'hydrate de soude (on peut employer pour cela une partie de l'eau mère que l'on a décantée d'abord), on décante la dissolution et on fait bouillir le résidu insoluble avec une dissolution très étendue de carbonate de soude jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne donne plus aucun précipité lorsqu'on la sursature par l'acide sulfurique étendu et devienne ainsi à peine opaline. L'hyponiobate acide de soude se dissout ainsi, tandis que le tantalate acide de soude reste insoluble. L'opération s'appuie donc essentiellement sur ce que l'hyponiobate de soude n'est pas aussi insoluble que le tantalate acide de soude dans les dissolutions étendues d'hydrate de soude et de carbonate de soude. Après avoir bien lavé le tantalate acide de soude, on doit le faire fondre avec du bisulfate de potasse pour le séparer de la soude. On réunit les dissolutions filtrées, on les sursature par l'acide sulfurique étendu et on précipite l'acide hyponiobique par l'ébullition ; après l'avoir ainsi précipité, on le lave bien, on le calcine et on en détermine le poids.

Cette méthode est la seule que l'on puisse employer pour séparer l'acide hyponiobique de l'acide tantalique.

Si, après avoir traité par l'hydrate de soude le mélange d'acide tantalique et d'acide hyponiobique, conformément à ce qui vient d'être indiqué, on se sert de la masse fondue pour préparer une dissolution des sels de soude des deux acides en ajoutant seulement à la dissolution une certaine quantité d'une dissolution de carbonate de soude (telle qu'il ne se produise pas encore de séparation des sels de soude des deux acides) et en additionnant le tout de chlorure d'ammonium, la séparation ne peut pas être effectuée. L'acide tantalique se précipite ainsi le premier (sous forme de tantalate acide de soude et d'oxyde d'ammonium), tandis que l'acide hyponiobique ne se précipite que plus tard lorsqu'on ajoute une nouvelle quantité de chlorure d'ammonium. Mais on ne peut pas déterminer le moment précis où la précipitation de l'acide tantalique est complètement effectuée, tandis que celle de l'acide hyponiobique n'est pas encore commencée.

Séparation de l'acide hyponiobique et de l'acide titanique.

On opère la séparation de l'acide hyponiobique et de l'acide titanique de la même manière que celle de l'acide tantalique et de l'acide titanique (page 461). Lorsqu'on traite par l'eau à la température ordinaire la masse fondue résultant de la fusion de la combinaison à analyser avec le bisulfate de potasse, on retrouve dans la dissolution ainsi obtenue, outre l'acide titanique, une petite quantité d'acide hyponiobique, qui se précipite ensuite avec l'acide titanique lorsqu'on fait bouillir. Mais la quantité d'acide hyponiobique qui est ainsi mélangée avec l'acide titanique,

est si peu considérable, qu'on peut se contenter des résultats ainsi obtenus.

De même que dans la séparation de l'acide titanique et de l'acide tantanique (page 461), on doit faire fondre une seconde ou même plusieurs fois avec du bisulfate de potasse l'acide titanique ainsi obtenu, afin de le séparer de toute trace d'acide hyponiobique.

On rencontre dans plusieurs minéraux l'acide hyponiobique simultanément avec l'acide titanique.

Séparation de l'acide hyponiobique, des oxydes du mercure, de l'argent et du cuivre.

Pour séparer l'acide hyponiobique des oxydes du mercure, de l'argent et du cuivre, on opère de la même manière que pour séparer l'acide tantanique des mêmes oxydes. Pour effectuer la séparation de l'acide hyponiobique et du protoxyde de mercure, on emploie l'acide nitrique; pour le séparer des autres bases, on emploie le bisulfate de potasse, avec lequel on doit faire fondre la combinaison préalablement calcinée. On pourrait, après avoir desséché la combinaison à 100 degrés, la décomposer par l'acide sulfurique; mais comme il est, dans la plupart des cas, nécessaire d'y déterminer la proportion d'eau, ce qui se fait très bien par la calcination, on peut décomposer ensuite d'une manière plus convenable la combinaison ainsi calcinée en la faisant fondre avec du bisulfate de potasse.

Séparation de l'acide hyponiobique et des oxydes de l'uranium.

Dans quelques minéraux qui, comme la samarskite par exemple, contiennent de l'acide hyponiobique, on rencontre en même temps le sesquioxyde d'uranium qui paraît y tenir la place d'une certaine quantité d'acide hyponiobique et y joue le même rôle. On sépare le sesquioxyde d'uranium de l'acide hyponiobique de la même manière que l'acide tantanique (page 462).

Séparation de l'acide hyponiobique et des oxydes du fer.

Dans la séparation de l'acide hyponiobique et des oxydes du fer, on doit observer les mêmes précautions que dans la séparation de l'acide tantanique et des oxydes du fer (page 463). De même que pour l'acide tantanique, la séparation ne peut être effectuée complètement qu'au moyen de l'acide sulfurique concentré; mais elle ne peut pas être effectuée par la fusion avec le bisulfate de potasse.

Séparation de l'acide hyponiobique et des oxydes du manganèse.

La séparation de l'acide hyponiobique et des oxydes du manganèse peut

être effectuée, soit en faisant chauffer la combinaison avec l'acide sulfurique concentré, soit en la faisant fondre avec du bisulfate de potasse, ainsi qu'on l'a indiqué pour la séparation de l'acide tantalique et des oxydes du manganèse (page 463).

Séparation de l'acide hyponiobique et de la zircone.

L'acide hyponiobique et la zircone se rencontrent ensemble dans plusieurs minéraux, comme la fergusonite par exemple. Dans la séparation de l'acide hyponiobique et de la zircone, on obtient du reste, comme dans la séparation de l'acide tantalique et de la zircone (page 464), la zircone en plusieurs fractions, et il peut souvent arriver qu'on ne s'aperçoive pas de la présence de petites quantités de zircone lorsqu'on n'opère pas avec les précautions convenables.

Lorsqu'on fait fondre une combinaison d'acide hyponiobique et de zircone avec du bisulfate de potasse, et lorsqu'on traite la masse fondue par de l'eau à la température ordinaire, l'acide hyponiobique reste insoluble, tandis que la zircone se dissout; mais une petite portion de la zircone reste combinée avec l'acide hyponiobique. Lorsque cependant, après avoir fait fondre ce dernier avec un mélange de carbonate de soude et de soufre, ce qui est nécessaire dans la plupart des cas, on traite par l'eau la masse fondue, lorsqu'on sépare ensuite le résidu insoluble de la dissolution de sulfure de sodium, et lorsqu'on traite ce résidu par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu, il se dissout, outre le sulfure de fer, une petite quantité de zircone. Lorsqu'on réunit cette dissolution chlorhydrique avec la liqueur que l'on a obtenue d'abord en traitant par l'eau la masse fondue résultant de la fusion de la combinaison avec le bisulfate de potasse, la totalité de la zircone se trouve dans la liqueur résultant de la réunion des deux liqueurs. Si c'est la fergusonite dont on fait l'analyse, la liqueur contient, outre les oxydes du fer, du cerium et de l'uranium, de la zircone et une quantité très considérable d'yttria. Le mieux est de précipiter tous ces oxydes en même temps par l'ammoniaque, afin de pouvoir retrouver la chaux et la magnésie dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du précipité. On a indiqué dans ce qui précède, spécialement lorsqu'il a été question de l'analyse des combinaisons qui contiennent de l'acide tantalique (page 464), comment on peut séparer l'une de l'autre les bases que contient le précipité.

Séparation de l'acide hyponiobique de l'yttria, des oxydes du cerium, de l'alumine et des oxydes alcalino-terreux.

On sépare l'acide hyponiobique de l'yttria, des oxydes du cerium, de l'alumine, de la magnésie et des oxydes alcalino-terreux de la même manière que l'on sépare l'acide tantalique des mêmes oxydes.

Séparation de l'acide hyponiobique et des oxydes alcalins.

Si l'hyponiobate alcalin est soluble dans l'eau, on peut le décomposer, de la même manière que les tantalates alcalins, au moyen de l'acide sulfurique. On doit favoriser la réaction en faisant bouillir, afin que l'acide hyponiobique soit précipité aussi complètement que possible. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide hyponiobique, on détermine l'oxyde alcalin à l'état de sulfate par les méthodes connues. Lorsqu'une trace d'acide hyponiobique a échappé à la précipitation par l'acide sulfurique, on la retrouve en dissolvant dans l'eau le sulfate alcalin obtenu par l'évaporation de la liqueur filtrée; il reste alors comme résidu insoluble une petite quantité d'acide hyponiobique, dont on détermine le poids.

Si l'hyponiobate alcalin se dissout dans l'eau en donnant naissance à une liqueur complètement claire, on peut très bien opérer la séparation de l'acide hyponiobique au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure. On lave le précipité d'hyponiobate de protoxyde de mercure avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de nitrate de protoxyde de mercure. Lorsque le précipité est bien lavé, on le dessèche et on le calcine fortement; le résidu de la calcination est l'acide hyponiobique. Dans la liqueur filtrée, on sépare d'abord l'excès de protoxyde de mercure, de préférence au moyen du gaz hydrogène sulfuré (ou, bien qu'en grande partie seulement, au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique), et on détermine ensuite l'oxyde alcalin.

On ne s'est pas encore assuré, par des expériences convenables, si les hyponiobates alcalins sont décomposés par le chlorure d'ammonium aussi complètement que les tantalates alcalins (page 467).

Les hyponiobates alcalins acides et les hyponiobates alcalins calcinés sont décomposés par l'acide sulfurique, avec l'aide de la chaleur, bien plus facilement que les tantalates alcalins correspondants. Même lorsqu'ils ont été calcinés très fortement, ils sont décomposés par la fusion avec le bisulfate d'ammoniaque, tandis que les tantalates alcalins qui ont été très fortement calcinés subissent souvent ainsi une décomposition totale. Dans la décomposition des hyponiobates alcalins, il n'est par conséquent jamais nécessaire d'employer le bisulfate de potasse.

Dans quelques minéraux qui contiennent beaucoup d'acide hyponiobique, on rencontre en même temps des oxydes alcalins: ainsi, par exemple, la tyrite contient de la potasse. On doit, dans ce cas, décomposer par l'acide sulfurique concentré, avec l'aide de la chaleur, le minéral préalablement réduit en poudre fine, ce qui réussit très bien, même lorsque le minéral a été préalablement calciné. On étend le tout d'une grande quantité d'eau; on chauffe et on filtre pour séparer de la dissolution l'acide hyponiobique qui s'est précipité. On traite la dissolution par l'ammoniaque à laquelle on a ajouté de l'oxalate d'ammoniaque, de manière à précipiter

la plupart des bases; on évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée; on calcine la masse desséchée pour en séparer les sels ammoniacaux, et on dissout, dans une quantité d'eau aussi petite que possible, le résidu qui est composé de sulfates alcalins. Il s'y trouve encore des traces de magnésie que l'on sépare, au moyen du carbonate neutre d'ammoniaque, par la méthode de *Schaffgotsch* (page 52).

DOSAGE DE L'ACIDE NIOBIQUE.

On n'a rencontré jusqu'ici l'acide niobique dans aucune combinaison naturelle : on ne l'obtient que par la décomposition du chlorure de niobium au moyen de l'eau.

L'acide niobique a une très grande analogie tant avec l'acide tantalique qu'avec l'acide hyponiobique, surtout par sa manière de se comporter à l'égard de l'acide sulfurique; par suite, on le sépare de ses combinaisons d'une manière analogue à celle par laquelle on sépare ces deux acides de leurs combinaisons, en sorte qu'il n'est pas nécessaire de s'occuper ici avec détail de la séparation de l'acide niobique et des bases avec lesquelles il peut se rencontrer. Les propriétés de l'acide niobique ont du reste été examinées avec détail dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, de la page 322 à la page 331).

Il suffira par conséquent d'insérer ici quelques observations relatives à la transformation de l'acide niobique en acide hyponiobique.

Lorsqu'on décompose les combinaisons de l'acide niobique, soit en les traitant par l'acide sulfurique, soit en les faisant fondre avec du bisulfate de potasse, l'acide niobique ne subit aucune modification; mais si on décompose une combinaison de l'acide niobique en la faisant fondre avec du bisulfate d'ammoniaque, l'acide niobique est réduit en partie à l'état d'acide hyponiobique, et il se produit, par suite, une petite perte de poids. Mais, même par une nouvelle fusion avec le bisulfate d'ammoniaque, il n'est pas possible de transformer complètement l'acide niobique en acide hyponiobique.

Par la calcination de l'acide niobique avec l'oxalate d'ammoniaque, une très petite quantité seulement de l'acide niobique est réduite à l'état d'acide hyponiobique. La réduction qui se produit, par plusieurs calcinations successives avec le chlorure d'ammonium, est encore moins considérable; il peut du reste ici se volatiliser une petite quantité d'acide niobique. Par la calcination avec le carbonate d'ammoniaque et le cyanide de mercure, l'acide niobique ne subit aucune modification, ni aucune réduction.

XLII. — TUNGSTÈNE.

DOSAGE DE L'ACIDE TUNGSTIQUE.

Lorsqu'une dissolution ne contient, outre l'acide tungstique, aucune base fixe, on a besoin seulement d'évaporer cette dissolution jusqu'à siccité, et de calciner au contact de l'air la masse desséchée pour déterminer la quantité d'acide tungstique qu'elle contient. C'est ce qui arrive surtout lorsque l'acide tungstique est en dissolution dans l'ammoniaque. Après la calcination, il reste comme résidu de l'acide tungstique de couleur jaune. Comme cet acide est fixe, on n'a pas à craindre qu'il se produise de perte par la calcination. Si, après qu'il a été fortement calciné au contact de l'air, l'acide tungstique paraît verdâtre, cela indique, ou qu'il n'est pas complètement pur, et qu'il contient de petites quantités de substances étrangères, ou qu'il s'est formé une modification particulière de l'acide tungstique. Souvent sa couleur verdâtre provient de ce que l'acide tungstique était mélangé de petites quantités de substances organiques qui, pendant la calcination de l'acide tungstique, en ont réduit une portion à l'état d'oxyde de tungstène, dont la présence détermine la coloration verdâtre de l'acide. Dans ce cas, la coloration verte disparaît par une calcination prolongée au contact de l'air, surtout lorsque, avant la calcination, on a humecté l'acide avec de l'acide nitrique; après la calcination, l'acide est devenu jaune. L'ammoniaque et tous les acides volatils, même l'acide sulfurique, peuvent être séparés complètement de l'acide tungstique par la calcination. Cependant, pour être sûr de séparer complètement l'acide sulfurique, il est nécessaire de projeter sur l'acide tungstique pendant la calcination un petit morceau de carbonate d'ammoniaque, et de chauffer ensuite fortement le tout au contact de l'air.

On ne réussit pas à séparer l'acide tungstique d'une dissolution neutre ou alcaline en ajoutant à la dissolution un excès de sulfure d'ammonium, de manière à dissoudre le sulfure de tungstène qui se produit. Si, en effet, on traite cette dissolution par un acide étendu, une grande partie du tungstène est bien précipitée à l'état de sulfure de tungstène de couleur jaune-brunâtre; mais quelles que soient les précautions avec lesquelles on opère, il est impossible de séparer de la liqueur tout le tungstène à l'état de sulfure de tungstène. Le sulfure de tungstène qui se sépare ainsi, se transforme du reste très facilement en acide tungstique par la calcination au contact de l'air. — Le sulfure de tungstène peut, au contraire, être précipité plus complètement, au moyen d'un acide étendu, lorsqu'il est en dissolution dans le sulfure de potassium ou de sodium; cependant, même dans ce cas, on n'est jamais sûr que la totalité du tungstène a été précipitée: en effet, la liqueur acide, séparée du sulfure de tungstène, contient souvent encore une quantité considérable d'acide tungstique.

L'acide tungstique ne peut pas non plus être précipité de ses dissolutions alcalines au moyen d'un acide énergique, assez complètement pour que l'on puisse en déterminer avec certitude la quantité. L'acide tungstique se sépare ainsi sous la forme d'un précipité blanc qui devient jaune et lourd lorsqu'on le chauffe avec un excès d'acide; mais même lorsqu'on évapore la liqueur jusqu'à siccité, lorsqu'on traite de nouveau par l'eau le résidu de l'évaporation et lorsqu'on en opère le lavage avec de l'eau acidulée, tout l'acide tungstique n'est pas séparé. En outre, l'acide tungstique qui s'est séparé retient encore une certaine quantité de l'oxyde alcalin dans lequel il était dissous, et une certaine quantité de l'acide qui a été employé pour sa précipitation.

On ne réussit pas non plus, en calcinant avec du chlorure d'ammonium les combinaisons de l'acide tungstique, et spécialement les tungstates alcalins, à transformer complètement l'acide tungstique en oxyde de tungstène nitrogéné qui est insoluble dans l'eau, et qui ne se combine pas avec les oxydes alcalins par voie humide. La totalité de l'acide tungstique n'est pas réduite par le chlorure d'ammonium à l'état d'oxyde de tungstène nitrogéné, et l'oxyde alcalin n'est pas non plus transformé complètement en chlorure. Si, par suite, on traite par l'eau la masse fondue, il reste comme résidu insoluble une grande quantité d'oxyde de tungstène nitrogéné de couleur noire, et, d'autre part, il se dissout toujours avec le chlorure alcalin du tungstate alcalin. Si, au lieu d'employer le chlorure d'ammonium seul, on ajoute en outre du carbonate alcalin à la combinaison de l'acide tungstique, la quantité d'oxyde de tungstène qui se produit par la calcination du mélange n'est pas plus grande, et si la quantité de carbonate alcalin est très considérable par rapport à celle du chlorure d'ammonium, on ne retrouve pas d'oxyde de tungstène après la calcination, ce qui vient de ce que, pendant la fusion avec le carbonate de soude, l'oxyde de tungstène qui s'était formé d'abord absorbe l'oxygène et se transforme de nouveau en tungstate alcalin.

SÉPARATION DE L'ACIDE TUNGSTIQUE.

Séparation de l'acide tungstique et des oxydes métalliques proprement dits.

Si la combinaison de l'acide tungstique ou de l'oxyde de tungstène avec les oxydes métalliques présente un état de densité tel qu'elle ne puisse être décomposée que difficilement, ou bien au moins ne puisse pas être décomposée facilement par les acides (comme cela se présente, par exemple, pour la combinaison naturelle appelée wolfram dans laquelle l'acide tungstique est en combinaison avec le protoxyde de fer et le protoxyde de manganèse), on la réduit en poudre fine, et on la fait fondre dans un creuset de platine avec un poids triple ou quadruple de carbonate de potasse ou de soude. La décomposition s'effectue sans difficulté. Il n'est pas nécessaire, comme on l'a proposé, d'employer, au lieu de carbonate

alcalin, un mélange de carbonate alcalin et de nitrate alcalin. Par l'addition du nitrate de potasse, l'analyse devient au contraire un peu plus difficile : en effet, le manganèse qui se trouve dans la combinaison est souvent transformé ainsi complètement en manganate alcalin, dont l'acide manganique ne peut quelquefois être transformé qu'avec difficulté en sesquioxyde de manganèse insoluble. Si l'on a employé seulement du carbonate alcalin, il ne se produit ordinairement pas de manganate alcalin lorsque la proportion de fer est considérable. — On traite la masse fondue par l'eau, qui dissout le tungstate alcalin et l'excès de carbonate alcalin, tandis que les oxydes alcalins qui étaient combinés avec l'acide tungstique restent comme résidu à l'état insoluble lorsqu'ils ne sont pas solubles dans une dissolution de carbonate alcalin. Après avoir opéré le lavage de ces oxydes, on les dissout dans un acide, de préférence dans l'acide chlorhydrique, et on en détermine les quantités respectives par les méthodes qui ont été indiquées dans ce qui précède.

L'acide tungstique peut alors être déterminé par la perte. Si l'on veut cependant en déterminer la quantité directement, on doit opérer de préférence de la manière suivante, que *Berzelius* a indiquée le premier : On sature avec précaution par l'acide nitrique la liqueur alcaline qui contient le tungstate alcalin et l'excès de carbonate alcalin, de manière que, après l'expulsion de l'acide carbonique, la liqueur rougisserait encore très légèrement le papier de tournesol. On laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire, ou mieux dans un endroit modérément chaud, et on ajoute une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, en continuant à en ajouter tant qu'il se forme un précipité. Si l'on ajoute la dissolution de protoxyde de mercure à la liqueur immédiatement après la saturation, le précipité, qui est toujours par lui-même très considérable, se trouve encore augmenté par la production d'une quantité souvent très considérable de carbonate de protoxyde de mercure, sans que cela présente aucun avantage. On laisse le précipité se déposer ; on le recueille sur un filtre et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure. Si on le lave avec de l'eau pure, la liqueur passe légèrement laiteuse au travers du filtre. — Le précipité, après avoir été desséché, est calciné fortement avec précaution sous une cheminée d'un bon tirage. Après la calcination, l'acide tungstique reste comme résidu à l'état pur. On le calcine et on le pèse jusqu'à ce qu'il ne change plus de poids. On opère à part la combustion du filtre dans le creuset jusqu'à ce qu'il soit complètement réduit en cendres. Cette calcination peut être opérée sans inconvénient dans un creuset de platine.

Si les oxydes qui étaient combinés avec l'acide tungstique ne sont pas complètement insolubles dans une dissolution de carbonate alcalin, on peut en précipiter la plus grande partie à l'état de sulfures en ajoutant du sulfure d'ammonium à la dissolution alcaline de la combinaison. On recueille les sulfures ; on les lave complètement avec de l'eau additionnée

d'une petite quantité de sulfure d'ammonium, puis on les transforme en oxydes en se conformant aux méthodes qui ont été indiquées dans ce qui précède. On doit cependant observer que, lorsqu'il y avait du fer, il se dissout, en même temps que le sulfure de tungstène, une petite quantité de sulfure de fer.

Au lieu de carbonate alcalin, on peut employer le bisulfate de potasse pour opérer la décomposition de la combinaison. Après avoir réduit la combinaison en poudre fine, on la fait fondre dans un creuset de platine avec une quantité quintuple ou sextuple de bisulfate de potasse jusqu'à ce que la masse ne se boursoufle plus, mais soit au contraire en fusion tranquille, et jusqu'à ce que la combinaison soit entièrement dissoute dans le sel en fusion. On traite la masse fondue par l'eau, qui dissout les oxydes qui étaient combinés avec l'acide tungstique, ainsi que l'excès de bisulfate de potasse, tandis que l'acide tungstique reste d'abord insoluble sous forme de tungstate de potasse, ce qui vient de ce que le tungstate de potasse n'est pas soluble dans les dissolutions salines, mais se dissout dans l'eau lorsqu'on a décanté la dissolution saline.

Si on ajoute un excès d'ammoniaque à la dissolution de la masse fondue, le sesquioxyle de fer et les autres oxydes sont précipités, tandis que l'acide tungstique reste dissous. Si on additionne ensuite le tout d'une quantité suffisante de sulfure d'ammonium, l'acide tungstique reste dissous, tandis que les oxydes qui y étaient combinés sont, pour la plupart, transformés en sulfures qui sont insolubles dans le sulfure d'ammonium. On recueille ces sulfures sur un filtre, et on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfure d'ammonium. Dans ce cas, l'acide tungstique doit être déterminé de préférence par la perte. — Cette méthode ne doit du reste pas être préférée à la décomposition au moyen des carbonates alcalins.

Si la combinaison de l'acide tungstique avec les oxydes métalliques est décomposable par l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou un autre acide, on peut s'appuyer sur cette propriété pour déterminer toutes les parties constituantes de la combinaison, sans excepter le cas où cette décomposition ne s'opère que difficilement, ainsi que cela a lieu pour le wolfram que l'on rencontre dans la nature. Après avoir réduit la combinaison en poudre fine, on la fait digérer dans un ballon à long col avec de l'acide chlorhydrique additionné d'une petite quantité d'acide nitrique, et on la fait bouillir jusqu'à ce que l'acide tungstique qui s'est séparé soit d'une couleur jaune pur. En ajoutant à l'acide chlorhydrique une petite quantité d'acide nitrique, non-seulement on accélère la décomposition du minéral, mais, en outre, on diminue les soubresauts de la masse pendant l'ébullition. Si, dans la combinaison à analyser, l'acide tungstique était seulement uni à des oxydes dont les sulfures ne sont pas solubles dans le sulfure d'ammonium, on sursature par l'ammoniaque la masse après sa décomposition, et on ajoute du sulfure d'ammonium : l'acide tungstique reste ainsi dissous. On recueille sur un filtre les sulfures précipités, et on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté du sulfure d'ammonium. On sépare ensuite

ces sulfures par les méthodes qui ont été développées dans ce qui précède. Comme la liqueur filtrée et séparée ainsi des sulfures ne contient, outre l'acide tungstique, aucune partie constituante fixe, on l'évapore jusqu'à siccité, on chauffe avec précaution, dans un creuset de porcelaine, la masse desséchée, et on la calcine au contact de l'air. Le résidu de la calcination est l'acide tungstique. — On doit observer ici qu'il peut se dissoudre dans le sulfure d'ammonium, en même temps que le sulfure de tungstène, de petites quantités de sulfure de fer et de sulfure de manganèse.

Lorsqu'on a décomposé de cette manière le minéral appelé wolfram, les sulfures qui ne se dissolvent pas dans le sulfure d'ammonium sont le sulfure de fer et le sulfure de manganèse. Si le minéral contenait des traces d'acide silicique, on peut les déterminer en traitant les sulfures par l'acide chlorhydrique; les sulfures se dissolvent, tandis que l'acide silicique reste insoluble. Si le minéral contient en outre de petites quantités de chaux et de magnésie, elles se trouvent avec l'acide tungstique que l'on a obtenu en évaporant la liqueur que l'on a séparée des sulfures insolubles par filtration. On détermine ces petites quantités d'oxydes terreux par une des méthodes qui seront indiquées plus loin, et de préférence en faisant fondre l'acide tungstique avec du carbonate de potasse ou du carbonate de soude.

Mais, ordinairement, après avoir ajouté une grande quantité d'eau, on filtre pour séparer des oxydes du manganèse et du fer qui se sont dissous, l'acide tungstique que l'on a obtenu en décomposant le wolfram par les acides; on lave ensuite cet acide tungstique avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que l'eau de lavage, essayée par les réactifs, ne paraisse plus contenir de sesquioxyde de fer. Mais il paraît presque impossible de séparer de l'acide tungstique, par ce lavage, les dernières traces d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse. Ces petites traces d'oxydes métalliques se dissolvent dans l'ammoniaque en même temps que l'acide tungstique, et lorsqu'on obtient cet acide en évaporant jusqu'à siccité la dissolution ammoniacale et en calcinant le résidu de l'évaporation, elles restent avec cet acide. On doit alors, après avoir pesé l'acide tungstique, dissoudre cet acide en le faisant bouillir avec une dissolution d'hydrate de potasse, ce qui détermine toujours la séparation de quelques milligrammes d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse (Schneider) (1).

Lorsqu'on dissout dans l'ammoniaque l'acide tungstique (et en même temps les traces d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse), il reste souvent un petit résidu. Ce résidu est composé d'une petite quantité d'acide sili-

(1) Lorsque le fer se trouve en présence de quantités assez considérables d'acide tungstique et lorsque la liqueur acide qui tient en dissolution le fer à l'état de sesquioxyde de fer n'a pas été entièrement séparée de l'acide tungstique qui s'est précipité, ce sesquioxyde de fer peut se dissoudre, en même temps que l'acide tungstique, dans l'ammoniaque.

cique et d'une portion du minéral qui n'a pas été décomposée, et dans laquelle la proportion d'acide tungstique est plus grande que dans le minéral primitivement soumis à l'analyse. Ce petit résidu, insoluble dans l'ammoniaque, peut aussi être formé d'acide hyponitrique, ou bien en contenir une certaine quantité.

On ajoute à la dissolution acide d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse les traces de ces oxydes qui ont été séparées de l'acide tungstique au moyen de l'hydrate de potasse, et, après avoir sursaturé la dissolution par l'ammoniaque, on en précipite la quantité totale de ces oxydes au moyen du sulfure d'ammonium. On recueille ces sulfures sur un filtre; on évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée; on calcine la masse desséchée et on la traite par de l'acide chlorhydrique très étendu. Il reste ainsi comme résidu insoluble une quantité très petite d'acide tungstique, dont la grande quantité d'acide employée à la décomposition du minéral avait déterminé la dissolution. On l'ajoute à la quantité plus grande d'acide tungstique obtenue d'abord. La dissolution chlorhydrique, filtrée et séparée ainsi de la petite quantité d'acide tungstique, peut contenir de petites quantités de chaux et de magnésie que l'on obtient par les méthodes connues.

Ces méthodes de décomposition des combinaisons de l'acide tungstique doivent, lorsqu'on peut les employer, être préférées à la décomposition par les carbonates alcalins et par le bisulfate de potasse : en effet, elles permettent de déterminer avec certitude toutes les parties constituantes de la combinaison.

On peut très bien opérer la décomposition d'un grand nombre de tungstates en les mélangeant avec une quantité sextuple d'un mélange de parties égales de soufre et de carbonate de soude, et en faisant fondre le mélange dans un creuset de porcelaine au-dessus d'une lampe. On traite la masse fondue par l'eau, qui dissout le sulfosel résultant de la combinaison du sulfure de tungstène et du sulfure de sodium. Les sulfures insolubles restent comme résidu. Lorsqu'on décompose ainsi le wolfram, il se trouve parmi les sulfures insolubles une grande quantité de sulfure de fer, et on doit, par suite, les laver avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfure d'ammonium ou d'un autre sulfure alcalin. — Cette méthode réussit très bien; mais elle présente l'inconvénient que l'on ne peut déterminer l'acide tungstique que par la perte, à moins que l'on ne veuille évaporer la liqueur filtrée et séparée ainsi des sulfures insolubles, calciner au contact de l'air la masse desséchée et faire fondre le résidu de la calcination avec du carbonate alcalin pour effectuer ainsi longuement la combinaison de l'acide tungstique avec l'oxyde alcalin, tandis que l'on peut très bien y arriver en faisant fondre immédiatement la combinaison avec le carbonate alcalin.

Il est facile de voir que, par ces méthodes, on ne peut séparer de l'acide tungstique que les oxydes métalliques dont les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins. La séparation de l'acide tungstique et des oxydes

dont les sulfures peuvent se dissoudre dans le sulfure d'ammonium, est plus difficile.

On peut encore séparer beaucoup d'oxydes métalliques de l'acide tungstique en faisant digérer pendant quelque temps la combinaison avec l'acide nitrique, en évaporant le tout jusqu'à siccité et en traitant par l'alcool le résidu de la dessiccation. L'alcool dissout les nitrates qui y sont solubles, tandis que l'acide tungstique reste insoluble. On peut alors dissoudre l'acide tungstique dans l'ammoniaque; mais il reste souvent un résidu insoluble formé d'une petite quantité de la combinaison qui n'a pas été décomposée. On évapore jusqu'à siccité la dissolution ammoniacale d'acide tungstique, et on calcine la masse desséchée; le résidu de la calcination est de l'acide tungstique à l'état pur. Pour obtenir les oxydes, on évapore avec précaution la dissolution alcoolique des nitrates, afin d'en chasser l'alcool, et on transforme dans le résidu les nitrates en oxydes par les méthodes qui ont été indiquées dans ce qui précède.

Séparation de l'acide tungstique et de l'acide tantalique.

On rencontre fréquemment l'acide tantalique avec de petites quantités d'acide tungstique. Comme l'acide tantalique n'est pas transformé en sulfure par le sulfure d'ammonium, on peut, au moyen de ce réactif, opérer la séparation des deux acides; cette séparation peut du reste aussi être opérée au moyen de l'ammoniaque seule. Si, en effet, on fait fondre avec du bisulfate de potasse la combinaison à analyser et si on traite par l'eau la masse fondue, presque tout l'acide tungstique se trouve dans la masse qui ne s'est pas dissoute dans l'eau. On la fait digérer avec de l'ammoniaque, dans laquelle l'acide tungstique se dissout, tandis que l'acide tantalique reste insoluble; ou bien on la fait digérer de même avec du sulfure d'ammonium, dans lequel l'acide tungstique se dissout après s'être transformé en sulfure de tungstène, tandis que l'acide tantalique reste insoluble, comme dans le cas précédent. Ce dernier est ordinairement souillé d'une petite quantité de sulfure de fer, qui s'est produite par l'action du sulfure d'ammonium (page 455). Si on précipite ensuite de la dissolution le sulfure de tungstène au moyen de l'acide nitrique étendu, on n'en obtient pas la totalité. On doit donc évaporer la liqueur dont on a séparé l'acide tantalique et calciner la masse desséchée, pour pouvoir obtenir l'acide tungstique.

Cependant l'acide tantalique retient ordinairement avec beaucoup de force une petite quantité d'acide tungstique, qui ne peut en être séparée que par la fusion avec un mélange de soufre et de carbonate de soude, ainsi qu'on l'a expliqué page 456. On retrouve d'une manière certaine dans l'acide tantalique les plus petites quantités de tungstène en transformant les deux acides en chlorures. Pour cela, on mélange avec du sucre l'acide tantalique impur contenant de l'acide tungstique; on calcine fortement le mélange et on traite le résidu de la calcination par le gaz chlore,

conformément à ce qui a été expliqué dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, p. 305). Le chlorure de tantale ainsi obtenu contient une petite quantité de chlorure rouge de tungstène. Le chlorure de tungstène est un peu plus volatil que le chlorure de tantale, et peut être reconnu à sa couleur rouge, même lorsqu'il est en très petite quantité. Si, après avoir laissé le chlorure de tantale impur exposé pendant quelque temps au contact de l'air atmosphérique, on le traite par l'ammoniaque, cette dernière dissout l'acide tungstique, tandis que l'acide tantalique reste insoluble.

Séparation de l'acide tungstique et de l'acide hyponiobique.

Les combinaisons de l'acide hyponiobique que l'on rencontre dans la nature contiennent presque toutes de l'acide tungstique, qui cependant ne s'y trouve souvent qu'en quantité très petite. On sépare cette petite quantité d'acide tungstique de l'acide hyponiobique de la même manière que de l'acide tantalique. On doit cependant observer que l'acide hyponiobique n'est pas aussi complètement insoluble que l'acide tantalique dans l'ammoniaque, dans le sulfure d'ammonium et dans une dissolution étendue de carbonate de soude. Lorsque, par suite, on fait fondre avec un mélange de carbonate de soude et de soufre l'acide hyponiobique obtenu dans une analyse, lorsqu'on traite ensuite par l'eau la masse fondue et lorsqu'on lave avec du sulfure d'ammonium très étendu l'acide hyponiobique insoluble qui contient ordinairement du sulfure de fer, la liqueur filtrée contient de petites traces d'acide hyponiobique. Si on la sursature par l'acide sulfurique étendu ou par l'acide chlorhydrique étendu, cet acide hyponiobique est précipité avec une grande quantité de soufre ; mais il se précipite en même temps du sulfure de tungstène. On calcine le précipité au contact de l'air, sans cependant l'exposer à une température trop élevée, puis on le fait fondre avec du bisulfate de potasse, ou bien on le fait chauffer avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que l'acide sulfurique libre commence à se volatiliser. On ajoute de l'eau, puis on fait bouillir, afin de séparer l'acide hyponiobique de l'acide tungstique qui reste dissous et peut ensuite être obtenu par l'évaporation de la dissolution sulfurique.

Au lieu de faire fondre l'acide hyponiobique impur avec un mélange de carbonate de soude et de soufre, on peut le traiter seulement par le sulfure d'ammonium, et cela est même convenable dans la plupart des cas ; on a seulement alors besoin d'évaporer jusqu'à siccité la liqueur séparée de l'acide hyponiobique, de calciner le résidu au contact de l'air et de le traiter ensuite par l'acide sulfurique.

Ordinairement, l'acide hyponiobique impur contient, outre l'acide tungstique, du bioxyde d'étain que l'on en sépare au moyen d'une méthode qui va être indiquée avec détail un peu plus loin (page 486).

Séparation de l'acide tungstique et de l'acide titanique.

On opère la séparation de l'acide tungstique et de l'acide titanique au moyen de l'ammoniaque qui précipite l'acide titanique, tandis qu'elle dissout l'acide tungstique. Lorsque l'acide titanique ainsi précipité contient encore de l'acide tungstique, on peut opérer la dissolution de ce dernier au moyen du sulfure d'ammonium.

Lorsque la combinaison dans laquelle l'acide tungstique et l'acide titanique se trouvent ensemble, a été calcinée, on ne peut pas opérer la séparation des deux acides au moyen de l'ammoniaque. On peut, pour décomposer la combinaison, la faire fondre avec du bisulfate de potasse et traiter par l'eau la masse fondue. L'acide titanique se dissout d'abord seul; mais, plus tard, l'acide tungstique se dissout aussi. Dans la dissolution, on peut séparer les deux oxydes l'un de l'autre au moyen de l'ammoniaque.

Séparation de l'acide tungstique et du bioxyde d'étain.

Pour séparer l'acide tungstique du bioxyde d'étain, on calcine dans un courant de gaz hydrogène, au moyen de l'appareil représenté page 478, leur mélange que l'on a placé pour cela dans un creuset de porcelaine. La perte de poids représente précisément la somme de la totalité de l'oxygène du bioxyde d'étain qui est réduit à l'état d'étain métallique, et de la quantité d'oxygène que l'acide tungstique a perdue pour se transformer en oxyde de tungstène. On fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique le résidu de la calcination, et on dissout de cette manière tout l'étain, que l'on peut ensuite précipiter de la dissolution filtrée au moyen de l'hydrogène sulfuré. On calcine au contact de l'air l'oxyde de tungstène qui ne s'est pas dissous, et on le transforme ainsi en acide tungstique dont on détermine le poids.

On ne peut pas réussir à séparer le bioxyde d'étain de l'acide tungstique par la fusion avec le bisulfate de potasse. Si on traite par l'eau la masse fondue, le bioxyde d'étain, qui reste comme résidu insoluble, contient encore après son lavage une quantité considérable d'acide tungstique (Dexter).

Si l'on veut séparer d'un acide hyponiobique impur la proportion d'acide tungstique et de bioxyde d'étain qu'il peut contenir, ou bien on le traite par le sulfure d'ammonium pendant qu'il est encore humide, ou bien, après l'avoir desséché et calciné, on le fait fondre avec un mélange de carbonate de soude et de soufre.

Dans le premier cas, on évapore jusqu'à siccité la liqueur que l'on a séparée de l'acide hyponiobique par filtration, et on calcine au contact de l'air la masse desséchée. Le résidu de la calcination est formé de bioxyde d'étain, d'acide tungstique et d'un peu d'acide hyponiobique. On y réduit le bioxyde d'étain au moyen du gaz hydrogène, et on sépare l'acide tungstique au moyen de l'acide sulfurique concentré.

Dans le second cas, on précipite par l'acide sulfurique étendu la liqueur que l'on a séparée de l'acide hyponitrique par filtration; on calcine au contact de l'air le précipité obtenu, et on traite le résidu de la calcination comme dans le premier cas.

Séparation de l'acide tungstique et des oxydes terreux.

Pour opérer la séparation de l'acide tungstique et des oxydes terreux qui peuvent, comme l'alumine par exemple, être précipités par l'ammoniaque ou par le carbonate d'ammoniaque, on décompose la combinaison par un acide, et on traite la masse décomposée par l'ammoniaque ou par le carbonate d'ammoniaque qui dissout l'acide tungstique; les oxydes terreux, au contraire, sont précipités. On ne s'est du reste pas assuré par l'expérience si l'alumine peut être complètement séparée de l'acide tungstique par cette méthode.

Pour séparer l'acide tungstique de la chaux, de la strontiane et de la baryte, on peut opérer de la manière suivante: On décompose la combinaison par un acide; on fait digérer pendant quelque temps la masse décomposée avec un excès d'une dissolution de carbonate de potasse ou de soude (ou même de carbonate d'ammoniaque), et on fait bouillir le tout. Les oxydes terreux se précipitent ainsi à l'état de carbonates, tandis que l'acide tungstique reste dissous dans la liqueur alcaline. Si la combinaison contient une petite quantité d'acide silicique, il est bon de traiter par un excès d'ammoniaque la combinaison décomposée, afin de dissoudre le tout, à l'exception de l'acide silicique; on recueille alors rapidement cet acide silicique, afin qu'il ne soit pas souillé de carbonate terreux.

Si la combinaison qui contient l'acide tungstique n'est décomposée que difficilement par les acides, on peut, après l'avoir réduite en poudre fine, la faire fondre dans un creuset de platine avec trois ou quatre fois son poids de carbonate de potasse ou de soude. Si on traite ensuite par l'eau la masse fondue, l'eau dissout l'acide tungstique sous forme de tungstate alcalin, et en même temps l'excès de carbonate alcalin; les oxydes terreux restent au contraire insolubles sous forme de carbonates. On peut, dans la dissolution, précipiter l'acide tungstique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure, en se conformant à ce qui a été indiqué page 480. — Cette méthode doit même être préférée également pour les combinaisons de l'acide tungstique qui se décomposent plus facilement; on doit seulement observer que, lorsque ces combinaisons contiennent de petites quantités d'acide silicique, cet acide silicique ne peut être séparé et dosé qu'avec difficulté.

Les combinaisons de l'acide tungstique avec les oxydes alcalino-terreux, et spécialement la combinaison de l'acide tungstique avec la chaux que l'on rencontre dans la nature et qui porte le nom de scheelite (schwerstein), peuvent encore être décomposées, au moyen de l'acide nitrique, de

la même manière que quelques combinaisons de l'acide tungstique et des oxydes métalliques (page 484). Après avoir réduit la combinaison en poudre fine, on la fait digérer avec l'acide nitrique concentré; on évapore presque jusqu'à siccité la masse ainsi décomposée, et on la traite par l'alcool, qui dissout le nitrate de chaux. On peut précipiter de cette dissolution la chaux au moyen de l'acide sulfurique, et on lave avec de l'alcool étendu le sulfate de chaux ainsi obtenu. On dissout dans l'ammoniaque l'acide tungstique qui est resté insoluble dans l'alcool, pour s'assurer s'il est pur et s'il ne contient pas encore de petites quantités de minéral non décomposé, ou d'acide silicique que l'on séparerait par filtration. On évapore jusqu'à siccité la dissolution ammoniacale et on calcine la masse desséchée. — C'est *Berzelius* qui s'est servi le premier de cette méthode pour la décomposition de la scheelite.

Séparation de l'acide tungstique et des oxydes alcalins.

La séparation de l'acide tungstique et des oxydes alcalins peut être opérée par la méthode indiquée précédemment (page 480). On dissout dans l'eau la combinaison, et on précipite dans la dissolution l'acide tungstique au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure. Le précipité, qui doit être lavé avec une dissolution très étendue de nitrate de protoxyde de mercure, est traité ensuite ainsi qu'on l'a indiqué. La liqueur, filtrée et séparée ainsi du tungstate de protoxyde de mercure, est additionnée d'acide sulfurique et évaporée jusqu'à siccité dans une capsule de platine. Pendant la concentration de la liqueur, il se sépare du sulfate de protoxyde de mercure qui se transforme, par l'évaporation de la liqueur, en sulfate basique de mercure de couleur jaune. Si on traite par l'eau chaude la masse desséchée, il reste un résidu de couleur jaune; on filtre pour séparer ce résidu de la liqueur, et on évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée. La masse desséchée, qui n'est presque formée que de sulfate alcalin acide, est calcinée dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque, conformément à ce qui a été indiqué page 2, jusqu'à ce qu'elle se soit transformée en un sel neutre dont on détermine le poids; on en déduit celui de l'oxyde alcalin. — Il est nécessaire de traiter la liqueur par l'acide sulfurique pour en séparer complètement l'acide nitrique. — Dans la liqueur dont on a séparé le tungstate de protoxyde de mercure par filtration, on peut du reste précipiter l'excès de mercure, soit au moyen de l'acide chlorhydrique, soit au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

DOSAGE DE L'OXYDE DE TUNGSTÈNE ET ANALYSE DE SES COMBINAISONS.

L'oxyde de tungstène se transforme, par une calcination prolongée au contact de l'air, en acide tungstique dont on détermine le poids. L'acide tungstique ainsi obtenu est ordinairement de couleur verte, et ne peut

devenir que difficilement de couleur jaune. Si l'on fait fondre, au contraire, l'oxyde de tungstène au contact de l'air avec un carbonate alcalin, il se forme du tungstate alcalin que l'on peut dissoudre dans l'eau. Dans cette dissolution, on peut précipiter l'acide tungstique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure.

On ne connaît jusqu'ici que les combinaisons de l'acide tungstique avec l'oxyde de tungstène et les oxydes alcalins, et spécialement avec la soude, qui résistent à l'action des réactifs les plus énergiques. Si on fait fondre ces combinaisons avec un carbonate alcalin au contact de l'air, il se forme, de même que pour la fusion de l'acide tungstique avec un oxyde alcalin, un tungstate alcalin que l'on peut dissoudre dans l'eau; dans cette dissolution, on peut ensuite déterminer l'acide tungstique.

Mais il n'est pas possible de déterminer ainsi quelle quantité de tungstène se trouvait dans la combinaison à l'état d'acide tungstique, et quelle quantité se trouvait à l'état d'oxyde de tungstène. On ne peut pas non plus trouver de cette manière la quantité d'oxyde alcalin que contenait la combinaison.

On peut opérer cette dernière détermination en faisant fondre la combinaison avec un poids déterminé de carbonate de soude. Pour pouvoir peser exactement le carbonate alcalin, on le fait fondre dans un creuset de platine, et, après avoir pesé la masse fondue, on la transporte dans un autre creuset de platine au-dessus d'un poids déterminé de la combinaison d'oxyde de tungstène, puis on fait fondre tout ensemble : il n'est pas nécessaire de réduire préalablement en poudre fine la combinaison d'oxyde de tungstène. Après le refroidissement, on détache avec précaution la masse fondue; on la retourne, et si on voit qu'il reste à l'extrémité de cette masse une petite quantité de la combinaison qui n'a pas été décomposée, on fait fondre de nouveau; mais cela n'est ordinairement pas nécessaire. On dissout dans l'eau la masse fondue; on neutralise la dissolution par l'acide nitrique; on précipite l'acide tungstique au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, et on en détermine la quantité. Dans la dissolution filtrée, on trouve la quantité de soude de la manière indiquée précédemment, et on en retranche la quantité de soude que contenait le carbonate de soude ajouté. — Par cette méthode, on obtient, d'une part, la quantité de tungstène sous forme d'acide tungstique, et, d'autre part, la quantité d'oxyde alcalin. Mais on ne peut pas déterminer par l'expérience quelle quantité de tungstène était dans la combinaison à analyser à l'état d'oxyde de tungstène, et quelle quantité était à l'état d'acide tungstique.

En mélangeant la combinaison d'oxyde de tungstène avec du chlorure d'ammonium et en calcinant le mélange, on obtient comme résidu de la calcination une masse fondue de couleur rouge de cuivre. Si on traite cette masse par l'eau, cette eau dissout du tungstate de soude et du chlorure de sodium, et il reste comme résidu insoluble de l'oxyde de tungstène de couleur rouge de cuivre qui contient du nitrogène. Le tungstate de

soude qui s'est produit, contient une grande quantité d'acide, et se dissout, bien que très difficilement, dans l'eau. On peut, dans la dissolution, déterminer facilement la quantité d'oxyde alcalin et la quantité d'acide tungstique. L'oxyde de tungstène, qui est resté insoluble, contient encore un peu de soude, et subit un commencement de fusion lorsqu'on le calcine au contact de l'air. Pour l'analyser, on doit le faire fondre de la manière indiquée précédemment avec un poids déterminé de carbonate de soude, et le transformer ainsi en tungstate de soude soluble.

Ce mode de décomposition donne des résultats tout à fait analogues à ceux de la méthode indiquée en premier lieu.

Wöhler, qui a préparé le premier le tungstate double d'oxyde de tungstène et de soude, le décomposait par le gaz chlore à une température élevée; il se sublimait ainsi du tungstate de chlorure de tungstène, et il restait comme résidu une masse de couleur vert de poireau à laquelle l'eau enlevait du chlorure de sodium. — *Wöhler* a essayé aussi d'opérer la décomposition de cette combinaison en la calcinant avec du soufre dans un creuset de porcelaine couvert jusqu'à ce que tout l'excès de soufre fût chassé. Il faisait ensuite digérer la masse ainsi calcinée avec de l'eau régale jusqu'à ce que la masse ne parût plus être que de l'acide tungstique pur; il évaporait la liqueur jusqu'à siccité et calcinait la masse desséchée, afin d'en chasser l'acide sulfurique. Il séparait enfin l'acide tungstique du sulfate de soude en traitant par l'eau, et déterminait son poids.

XLIII. — MOLYBDÈNE.

DOSAGE DE L'ACIDE MOLYBDIQUE.

On ne peut pas, dans les dissolutions de l'acide molybdique dans l'ammoniaque ou dans les acides, doser l'acide molybdique de la même manière que l'acide tungstique, ce qui vient de ce que, après avoir évaporé la dissolution jusqu'à siccité, on ne doit pas calciner au contact de l'air la masse desséchée pour en chasser les substances volatiles. En effet, l'acide molybdique est volatil, et bien qu'il ne soit que peu volatil, il peut, surtout si on le calcine au contact de l'air à une température qui n'a pas besoin d'être très élevée, se volatiliser une quantité assez considérable d'acide molybdique.

Dans des dissolutions acides et étendues, on peut précipiter, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, l'acide molybdique à l'état de sulfure brun de molybdène; mais cette précipitation présente d'assez grandes difficultés. Par la première action du gaz hydrogène sulfuré, il se produit une dissolution bleue, et il faut ajouter à la dissolution un excès de gaz hydrogène sulfuré pour que l'acide molybdique soit précipité à l'état de sulfure brun

de molybdène. Mais la liqueur que l'on sépare du précipité par filtration, et surtout l'eau de lavage, sont ordinairement encore colorées en bleu. On doit, après les avoir fait chauffer, y ajouter une certaine quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré, ce qui détermine encore la séparation d'une petite quantité de sulfure brun de molybdène. On doit répéter plusieurs fois cette opération : en effet, on obtient toujours ainsi de petites quantités de sulfure brun de molybdène, que l'on doit ajouter au précipité obtenu d'abord. Enfin on obtient une liqueur incolore, dans laquelle la dissolution d'hydrogène sulfuré ne produit plus de sulfure de molybdène.

On recueille sur un filtre pesé d'avance le sulfure brun de molybdène ainsi obtenu ; on le dessèche avec précaution et on en détermine le poids. On en calcine ensuite, au moyen d'un appareil semblable à celui qui a été représenté page 105, un poids déterminé dans une atmosphère de gaz hydrogène jusqu'à ce qu'il ne se volatilise plus de soufre, et jusqu'à ce que le sulfure ne change plus de poids. Lorsqu'il ne se sépare plus de soufre par volatilisation, le sulfure brun de molybdène est transformé en sulfure gris de molybdène (MoS_2 qui contient une proportion fixe de molybdène) que l'on détermine.

On peut encore, dans une dissolution neutre ou acide, précipiter l'acide molybdique en neutralisant la dissolution par l'ammoniaque et en y ajoutant ensuite un excès de sulfure d'ammonium, dans lequel le sulfure de molybdène formé se dissout. On laisse reposer pendant quelque temps la dissolution qui devient d'une couleur jaune d'or ; on l'étend d'une quantité d'eau convenable ; on y ajoute de l'acide nitrique ou un autre acide que l'on a soin d'étendre d'une très grande quantité d'eau, et on laisse reposer le tout pendant quelque temps. Le molybdène se précipite ainsi à l'état de sulfure de molybdène. On doit laisser digérer pendant quelque temps le précipité avec l'excès d'acide, parce que, sans cela, il pourrait se précipiter avec le sulfure de molybdène un hypersulfomolybdate. On recueille sur un filtre le sulfure de molybdène précipité, et on le lave avec de l'eau ; mais on doit ajouter à la liqueur filtrée une petite quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré pour voir si elle contenait encore une trace de molybdène à l'état d'acide molybdique, ce qui arrive quelquefois. On ajoute la petite quantité de sulfure de molybdène, que l'on obtient ainsi, à la quantité plus grande de sulfure de molybdène que l'on a obtenue d'abord, et on traite le tout par le gaz hydrogène, conformément à ce qui vient d'être indiqué.

L'acide molybdique peut même être séparé ainsi de la combinaison jaune qu'il forme avec le phosphate d'ammoniaque.

Cependant la méthode que l'on doit préférer pour doser l'acide molybdique, est celle qui consiste à le transformer en oxyde de molybdène dont on détermine la quantité. La meilleure manière d'opérer cette transformation est de calciner l'acide molybdique dans une atmosphère de gaz hydrogène. Si on opère la calcination au-dessus d'une lampe à une température qui ne soit pas trop élevée, on peut être sûr qu'il ne se forme que

de l'oxyde de molybdène, et qu'il ne se produit pas en même temps une petite quantité de molybdène métallique. La calcination peut être opérée dans un creuset de platine, et on doit, pour cette expérience, se servir de l'appareil représenté page 178. On calcine jusqu'à ce que le poids de l'oxyde de molybdène ne subisse plus aucune modification; du poids de l'oxyde de molybdène, on peut ensuite déduire celui de l'acide molybdique.

On obtient par cette méthode des résultats très exacts. Si, avant la calcination, on a soin de bien remplir l'appareil de gaz hydrogène, il ne se produit aucune perte par volatilisation : en effet, l'oxyde de molybdène n'est pas volatil.

Lorsque l'acide molybdique se trouve maintenu en dissolution dans une liqueur par la présence de l'ammoniaque, on évapore avec précaution cette liqueur jusqu'à siccité, et on calcine la masse desséchée dans un courant de gaz hydrogène, comme si elle était composée d'acide molybdique pur, afin de transformer l'acide molybdique en oxyde de molybdène. On peut également exécuter cette opération dans un creuset de platine; mais on doit chauffer le creuset d'abord très lentement et très faiblement, parce que, sans cela, il se produirait un fort boursoufflement, de telle sorte que l'on ne pourrait pas éviter une perte de substance. En opérant avec les précautions convenables, on obtient des résultats très exacts.

Kobell a trouvé que, lorsqu'on dissout dans l'acide chlorhydrique l'acide molybdique ou une combinaison de l'acide molybdique, et lorsqu'on les fait bouillir à l'abri du contact de l'air avec un poids déterminé de cuivre bien décapé, la quantité de cuivre qui se dissout est précisément correspondante à la quantité d'oxygène que l'acide molybdique perd pour passer à l'état d'oxyde de molybdène Mo^2O^3 . On peut se servir de cette réaction pour le dosage de l'acide molybdique. Trois doubles atomes de cuivre dissous correspondent à deux atomes d'acide molybdique. — D'après d'autres expériences, l'acide molybdique ne serait réduit par le cuivre qu'à l'état d'oxyde MoO^2 .

Lorsque l'acide molybdique se trouve dans une dissolution alcaline, on peut, après avoir neutralisé la dissolution par l'acide nitrique, précipiter complètement l'acide molybdique au moyen d'une dissolution de nitrate basique de protoxyde de mercure. Cette méthode est sans contredit la meilleure pour opérer la séparation de l'acide molybdique : en effet, le molybdate de protoxyde de mercure est tout à fait insoluble dans un excès de dissolution de protoxyde de mercure. Si la dissolution contient un carbonate alcalin, on doit, après la saturation par l'acide nitrique, laisser reposer le tout pendant vingt-quatre heures environ dans un endroit un peu chaud, afin que l'acide carbonique puisse se dégager de la dissolution qui est souvent très étendue. On ajoute ensuite la dissolution de protoxyde de mercure, en continuant à en ajouter tant qu'il se produit un précipité. Ce précipité est très volumineux et de couleur jaune; il se contracte beaucoup par un repos de plusieurs heures. On le recueille sur un filtre desséché à 100 degrés, puis pesé, et on effectue le lavage au moyen d'une dissolu-

tion étendue de nitrate de protoxyde de mercure ; on ne peut pas le laver avec de l'eau pure, parce qu'il y est un peu soluble. Après avoir desséché complètement le tout à une température de 100 degrés, on en détermine exactement le poids ; on enlève ensuite le précipité du filtre, et on le traite par le gaz hydrogène dans un creuset de platine ou de porcelaine, sous une cheminée d'un bon tirage, de la même manière qu'on l'a indiqué pour l'acide molybdique et pour le molybdate d'ammoniaque. On obtient ainsi de l'oxyde de molybdène dont on détermine le poids, et dont on déduit celui de l'acide molybdique. — On pèse avec le filtre la portion du précipité qui y est restée adhérente, et on calcule la quantité d'oxyde de molybdène qu'elle contient. Comme l'acide molybdique est volatil, on ne doit pas incinérer le filtre.

Cette méthode donne des résultats très exacts. Lorsque la dissolution contient une très grande quantité de chlorure alcalin, le molybdate de protoxyde de mercure précipité est mélangé d'une très grande quantité de protochlorure de mercure qui, du reste, se volatilise entièrement par la calcination dans le courant de gaz hydrogène. Mais il vaut mieux éviter la présence du chlorure, afin que le précipité ne soit pas trop volumineux.

On a proposé d'utiliser la manière dont l'acide molybdique se comporte à l'égard de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque dans une dissolution acide (ANALYSE QUALITATIVE, page 345 et page 549), pour effectuer la détermination de l'acide molybdique ; mais cette méthode ne doit pas être recommandée : en effet, le précipité jaune de phosphate d'ammoniaque, en combinaison avec l'acide molybdique, n'est pas complètement insoluble, surtout lorsque la liqueur dans laquelle on opère la précipitation tient en dissolution certaines combinaisons salines ; en outre, sa composition n'est pas encore connue avec une grande exactitude.

SÉPARATION DE L'ACIDE MOLYBDIQUE.

Séparation de l'acide molybdique et de l'acide tungstique.

La séparation de l'acide molybdique et de l'acide tungstique présente incontestablement de grandes difficultés. La méthode par laquelle on réussirait peut-être le mieux à opérer cette séparation, serait de dissoudre les deux acides dans un oxyde alcalin, d'ajouter d'acide tartrique la dissolution ainsi obtenue et de sursaturer le tout par l'acide chlorhydrique. Lorsque la dissolution contient de l'acide tartrique, il ne se précipite ainsi, ni acide molybdique, ni acide tungstique. On précipite ensuite l'acide molybdique, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, à l'état de sulfure de molybdène, en se conformant aux indications qui ont été données page 490. On évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée, et on calcine le résidu au contact de l'air. Si le carbone de l'acide tartrique n'est pas brûlé ainsi entièrement, on peut faire fondre le résidu avec un mélange d'une grande quantité de carbonate alcalin et d'une petite quantité de nitrate alcalin, ou même seu-

lement avec un carbonate alcalin. La masse fondue est dissoute dans l'eau; dans la dissolution, on précipite l'acide tungstique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure. — Ce mode de séparation n'a cependant pas subi l'épreuve de l'expérience.

Séparation de l'acide molybdique et des oxydes métalliques proprement dits.

On peut, au moyen du sulfure d'ammonium, séparer l'acide molybdique de la plupart des oxydes dont il a été question dans ce qui précède. On dissout la combinaison au moyen d'un excès d'acide; on rend la dissolution ammoniacale, et on la fait digérer avec un excès de sulfure d'ammonium. On filtre, et on sépare ainsi les sulfures précipités de la dissolution de sulfure de molybdène. Ordinairement, la filtration et le lavage s'opèrent très bien.

Dans le cas seulement où, parmi ces sulfures, il se trouve du sulfure de fer, on doit opérer le lavage avec précaution et additionner l'eau de lavage d'une petite quantité de sulfure d'ammonium (si l'acide molybdique est en combinaison avec le bioxyde de cuivre, on ne peut pas l'en séparer complètement au moyen du sulfure d'ammonium). Dans la dissolution filtrée, on précipite le sulfure de molybdène au moyen de l'acide nitrique ou d'un autre acide que l'on a eu soin d'étendre préalablement d'une grande quantité d'eau, et on le calcine dans un courant de gaz hydrogène pour le transformer en sulfure MoS^2 .

On peut aussi employer avec avantage cette méthode lorsque l'acide molybdique est combiné avec des oxydes qui ne peuvent pas être précipités dans une dissolution acide au moyen du gaz hydrogène sulfuré : en effet, la totalité de l'acide molybdique n'est transformée que lentement et avec difficulté en sulfure brun de molybdène par le gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution acide.

La plupart des combinaisons de l'acide molybdique avec les oxydes métalliques proprement dits peuvent, après avoir été réduites en poudre fine, être décomposées même par une simple digestion avec le sulfure d'ammonium. C'est ce qui a lieu notamment pour le molybdate de plomb que l'on rencontre dans la nature. Il n'est donc pas nécessaire, pour ces combinaisons, de les traiter d'abord par un acide, lorsqu'on doit y séparer les oxydes métalliques à l'état de sulfures au moyen du sulfure d'ammonium. Cependant, lorsqu'on veut analyser le molybdate de plomb naturel, on commence ordinairement par le faire digérer à l'état de poudre fine avec de l'acide nitrique; on sursature la masse par l'ammoniaque, puis on la fait digérer avec du sulfure d'ammonium. On lave le sulfure de plomb qui se sépare ainsi, avec de l'eau à laquelle on ajoute un peu de sulfure d'ammonium; on le calcine dans un courant de gaz hydrogène (page 225), et on en détermine le poids. On précipite de la dissolution le sulfure de molybdène au moyen de l'acide nitrique étendu, et on le calcine également dans un courant de gaz hydrogène.

Mais si l'acide molybdique est combiné avec un oxyde métallique et si la combinaison ne peut être décomposée, ni en la faisant digérer avec le sulfure d'ammonium ni en la traitant par les acides, on la fait fondre dans un creuset de porcelaine avec une quantité sextuple d'un mélange de parties égales de soufre et de carbonate de soude. Si on traite ensuite par l'eau la masse fondue, la plupart des oxydes métalliques restent comme résidu à l'état de sulfures, tandis que le sulfosel formé de la combinaison du sulfure de molybdène avec le sulfure d'ammonium reste dissous. Dans la dissolution, on précipite le sulfure de molybdène au moyen d'un acide étendu.

Si, dans une dissolution acide, on veut séparer, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, l'acide molybdique de certains oxydes métalliques, notamment des oxydes du fer, cela présente déjà de grandes difficultés, à cause de la précipitation lente du sulfure de molybdène. Mais on doit en outre éviter, autant que possible, la présence de l'acide nitrique, et ajouter l'acide chlorhydrique en quantité assez forte, parce que, sans cela, il se précipiterait avec le sulfure de molybdène une quantité assez considérable de sulfure de fer.

Les combinaisons de l'acide molybdique avec les oxydes métalliques proprement dits qui ne sont pas solubles dans les carbonates alcalins, peuvent très bien être décomposées par la fusion avec une quantité triple de carbonate de potasse ou de carbonate de soude. Si on traite ensuite par l'eau la masse fondue, le molybdate alcalin se dissout, et on peut, dans la dissolution, précipiter l'acide molybdique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure. Lorsqu'on traite la masse fondue par l'eau, l'oxyde métallique avec lequel l'acide molybdique était combiné, reste insoluble. Le molybdate de plomb peut également être décomposé de cette manière. — Dans la plupart des cas, on peut opérer la fusion dans un creuset de platine, au-dessus d'une lampe. Lorsque la combinaison contient de l'oxyde de plomb, on ne doit pas chauffer trop longtemps et trop fortement; mais on doit chauffer seulement à une température à laquelle la masse ne fond pas et ne fait que s'agréger.

Séparation du molybdène métallique et des autres métaux.

On rencontre souvent le molybdène allié à de grandes quantités de fer et à de très petites quantités d'autres métaux dans certains fers non scoriifiés (Eisensauen) de Mansfeld.

Ces alliages, dont la décomposition peut être opérée de différentes manières, se dissolvent dans l'acide nitrique, dans l'eau régale et même dans l'acide chlorhydrique; ils ne se dissolvent cependant que lentement et difficilement dans ce dernier, et ce n'est qu'après une digestion prolongée que la dissolution est presque complète et qu'il ne reste qu'un très petit résidu de charbon. Dans cette dissolution, on peut précipiter, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, le molybdène à l'état de sulfure de molybdène; il est seulement nécessaire d'ajouter d'acide chlorhydrique la disso-

lution de l'alliage dans l'eau régale, et d'évaporer presque jusqu'à siccité pour décomposer et chasser autant que possible l'acide nitrique; on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique à la masse évaporée, et on additionne le tout d'une grande quantité d'eau, afin d'obtenir une dissolution complète de l'alliage, dans laquelle on peut précipiter le molybdène à l'état de sulfure de molybdène au moyen du gaz hydrogène sulfuré. Si l'on n'observait pas ces précautions, il se précipiterait avec le sulfure de molybdène une grande quantité de sulfure de fer (avec le sulfure de molybdène, il se précipite une petite quantité de sulfure de cuivre que l'on peut séparer au moyen du sulfure d'ammonium, ce qui présente un certain degré de difficulté, ou mieux au moyen d'une dissolution de sulfure de potassium ou de sulfure de sodium).

On peut donc aussi traiter immédiatement la dissolution par l'ammoniaque et par le sulfure d'ammonium (ou mieux, s'il y a beaucoup de cuivre, traiter par le sulfure de sodium, après avoir saturé la dissolution au moyen du carbonate de soude); le sulfure de molybdène seul se dissout, tandis que les sulfures de fer, de cuivre, de nickel et de cobalt restent insolubles.

Heine a opéré l'analyse de ces alliages au moyen du gaz chlore. Il se servait d'un appareil comme celui représenté page 296, en y apportant seulement la modification de remplacer la boule D par deux ou trois boules placées à la suite l'une de l'autre. On place dans la première boule l'alliage qui, bien qu'en fragments un peu gros, est facilement décomposé par le gaz chlore, et qui est attaqué par ce gaz même à la température ordinaire. Si on employait l'alliage à l'état pulvérulent, l'action exercée par le gaz chlore serait trop énergique. Lorsque l'appareil est complètement rempli de gaz chlore, on chauffe la boule avec l'alliage, d'abord très légèrement; on élève ensuite peu à peu la température et on finit par chauffer fortement, en continuant à chauffer jusqu'à ce que non-seulement tout le molybdène se soit volatilisé à l'état de chlorure rouge de molybdène, mais aussi jusqu'à ce que tout le fer se soit volatilisé à l'état de sesquichlorure de fer. Comme ce dernier se produit en très grande quantité et forme une masse très volumineuse, il pourrait, si l'appareil ne contenait qu'une seule boule, se produire une obstruction du tube en G, ce que l'on évite en remplaçant la boule D par deux ou trois boules placées les unes à la suite des autres, et en ayant soin de ne pas y souder des tubes trop étroits. Dans la première boule, on trouve comme résidu une petite quantité de charbon, et en outre les chlorures de cuivre, de nickel et de cobalt. Les chlorures de fer et de molybdène passent au contraire à la distillation, ainsi qu'une petite quantité de chlorure de soufre et de chlorure de phosphore; une partie se dépose dans les boules suivantes et dans le tube G, et une autre partie se dissout dans l'eau chlorée du récipient E. Le molybdène est dans la dissolution à l'état d'acide molybdique, et peut être séparé du sesquichlorure de fer, soit au moyen du gaz hydrogène sulfuré, soit au moyen du sulfure d'ammonium.

Séparation de l'acide molybdique et des oxydes terreux.

La séparation de l'acide molybdique et des oxydes terreux s'opère incontestablement le mieux par la fusion de la combinaison avec une quantité triple de carbonate de potasse ou de carbonate de soude. Si, après la fusion, on traite par l'eau la masse fondue, l'oxyde terreux reste insoluble à l'état de carbonate, tandis que l'acide molybdique qui s'est combiné avec l'oxyde alcalin se dissout. Après avoir neutralisé la dissolution par l'acide nitrique, on peut en précipiter l'acide molybdique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure.

On peut aussi certainement, après avoir réduit la combinaison en poudre fine, la décomposer par la digestion avec une dissolution de carbonate alcalin; mais on en opère bien mieux la décomposition complète en la faisant fondre avec un carbonate alcalin.

Séparation de l'acide molybdique et des oxydes alcalins.

Les molybdates alcalins sont solubles dans l'eau; cependant les molybdates alcalins acides ne sont souvent que très peu solubles. On peut donc, dans la dissolution, précipiter immédiatement l'acide molybdique au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, et déduire du précipité la quantité d'acide molybdique. Si la dissolution contenait un carbonate alcalin, on doit préalablement la neutraliser par l'acide nitrique. A la liqueur filtrée et séparée ainsi du molybdate de protoxyde de mercure, on ajoute de l'acide sulfurique et on concentre par évaporation. Il se sépare du sulfate de protoxyde de mercure, qui se transforme en sulfate basique de mercure de couleur jaune par l'évaporation de la liqueur jusqu'à siccité. On traite la masse desséchée, comme on l'a indiqué page 488 pour la séparation des oxydes alcalins et de l'acide tungstique. — On peut aussi séparer l'excès de protoxyde de mercure au moyen du gaz hydrogène sulfuré, ou au moyen de l'acide chlorhydrique.

On peut aussi décomposer, au moyen du chlorure d'ammonium, les combinaisons de l'acide molybdique avec les oxydes alcalins, et cette méthode doit être employée lorsque c'est surtout l'oxyde alcalin que l'on veut déterminer avec exactitude. On mélange avec un excès de sel ammoniacal la combinaison préalablement desséchée, et on les calcine ensemble. Lorsque la combinaison de l'acide molybdique avec l'oxyde alcalin est un sel acide, la masse ne fond pas; malgré cela, l'acide se transforme ainsi en oxyde de molybdène contenant du nitrogène. On le mélange avec de nouvelles quantités de chlorure d'ammonium, et on le calcine de nouveau jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'augmentation de poids. Si on traite ensuite par l'eau la masse calcinée, l'oxyde de molybdène contenant du nitrogène reste comme résidu insoluble. On pourrait peut-être, en calcinant la substance, d'abord à l'air libre à une température très peu élevée,

puis dans un courant de gaz hydrogène, transformer l'acide molybdique en oxyde de molybdène pur. — La liqueur, séparée de l'oxyde de molybdène, contient l'oxyde alcalin à l'état de chlorure. On peut, ou bien évaporer pour obtenir ce chlorure comme résidu de l'évaporation, ou bien ajouter de l'acide sulfurique à la dissolution pour obtenir l'oxyde alcalin à l'état de sulfate. — Cette méthode, qui donne des résultats exacts, doit surtout être employée lorsque la combinaison est très peu soluble dans l'eau.

On peut aussi décomposer les molybdates alcalins en les calcinant dans un courant de gaz acide chlorhydrique bien sec. Le molybdène se volatilise ainsi à l'état de chlorure, tandis que l'oxyde alcalin reste comme résidu, également à l'état de chlorure. On se sert pour cette opération d'un tube à boule, que l'on adapte à un appareil semblable à celui qui a été indiqué page 296 pour les décompositions par le gaz chlore.

XLIV. — VANADIUM.

DOSAGE DU VANADIUM ET DES COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU VANADIUM.

Dans les combinaisons oxygénées du vanadium, aussi bien dans l'oxyde de vanadium que dans l'acide vanadique et dans leurs combinaisons à l'état solide, on peut, suivant *Berzelius*, déterminer la quantité de vanadium en les calcinant dans un courant de gaz hydrogène et en les réduisant à l'état de sous-oxyde de vanadium; de la quantité de sous-oxyde de vanadium que l'on obtient ainsi, on déduit celle du vanadium.

Mais comme il est difficile de séparer des dissolutions des vanadites le vanadium assez complètement pour pouvoir en déterminer le poids, on peut, d'après *Berzelius*, utiliser l'insolubilité de beaucoup de vanadites, et notamment du vanadite de bioxyde de mercure, pour opérer la séparation de l'acide vanadeux. Dans ce but, on mélange la dissolution de vanadite avec une dissolution de bichlorure de mercure, et on ajoute de l'ammoniaque. Le précipité qui se forme, est un mélange de vanadite de bioxyde de mercure et d'amidochlorure de mercure. Si on le calcine dans un creuset de platine, il reste comme résidu de l'acide vanadique contenant une petite quantité de bioxyde de mercure. On les sépare en dissolvant l'acide dans une dissolution de carbonate d'ammoniaque,

Si l'acide vanadique est en dissolution, on peut en déterminer la quantité par évaporation. Si la dissolution contient des acides volatils ou de l'ammoniaque, ces substances se volatilisent lorsqu'on calcine au contact de l'air la masse évaporée; l'acide vanadique reste au contraire comme résidu, et on peut en déterminer le poids. Mais il est nécessaire de commencer par calciner très légèrement et d'avoir soin de ne pas élever la température jusqu'au rouge, parce que, sans cela, une petite quantité d'acide vanadique serait réduite à l'état d'oxyde de vanadium. — Si, cependant,

on a chauffé le sel trop rapidement et s'il s'est opéré ainsi une réduction partielle, on doit projeter sur l'acide vanadique une petite quantité de nitrate d'ammoniaque et calciner avec beaucoup de précaution : l'oxyde de vanadium formé s'oxyde ainsi et se transforme de nouveau en acide vanadique. Le creuset doit être bien couvert si l'on veut éviter qu'il ne se produise une perte (ce qui est du reste difficile à cause du vif dégagement de gaz qui se produit) (Hauer).

On peut, dans une dissolution, séparer l'acide vanadique d'un certain nombre d'acides et d'autres substances, en ajoutant de l'ammoniaque avec laquelle l'acide vanadique se combine, en évaporant l'excès d'ammoniaque et en ajoutant à la dissolution une dissolution saturée de chlorure d'ammonium dans laquelle le vanadate d'ammoniaque est insoluble, ou même du chlorure d'ammonium en poudre ou en morceaux. On lave le vanadate d'ammoniaque d'abord avec une dissolution de chlorure d'ammonium, et ensuite, pour séparer la plus grande partie du chlorure d'ammonium, avec de l'alcool dans lequel le vanadate d'ammoniaque est aussi insoluble que dans la dissolution de chlorure d'ammonium. On laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures avant de filtrer. En calcinant ensuite avec précaution le sel au contact de l'air, il se transforme en acide vanadique.

Ce mode de précipitation de l'acide vanadique, qui a été indiqué aussi par *Berzelius*, l'emporte sur tous les autres, et c'est, par suite, celui que l'on emploie généralement. En effet, on ne peut précipiter de leurs dissolutions, ni l'acide vanadique, ni l'acide vanadeux; au moyen du gaz hydrogène sulfuré; on ne peut pas non plus, lorsque ces acides sont dissous dans un excès de sulfure d'ammonium, précipiter de cette dissolution la totalité du vanadium à l'état de sulfure de vanadium en sursaturant par un acide. Il ne s'en précipite ainsi qu'une partie.

Le filtre qui a servi à recueillir le vanadate d'ammoniaque doit être incinéré avec soin, et sa cendre doit être calcinée avec le sel jusqu'à ce que ce dernier se soit transformé en acide vanadique.

SÉPARATION DE L'ACIDE VANADIQUE.

Séparation de l'acide vanadique et des oxydes métalliques proprement dits.

On pourrait, au moyen du sulfure d'ammonium, séparer l'acide vanadique des oxydes dont les sulfures sont insolubles dans un excès de sulfure d'ammonium, en opérant conformément aux indications qui ont été données pour séparer des mêmes oxydes les acides de l'antimoine, l'acide tungstique et l'acide molybdique, ainsi que les autres combinaisons oxygénées qui jouissent de propriétés acides. Après avoir séparé les sulfures insolubles, on évaporerait jusqu'à siccité la liqueur dans laquelle l'acide vanadique est maintenu en dissolution par l'excès de sulfure d'ammonium. Si cette dissolution ne contient pas de substance fixe, on doit alors calciner au contact de l'air le résidu de la calcination jusqu'à ce que son grillage

soit complètement effectué et jusqu'à ce qu'il se soit ainsi complètement transformé en acide vanadique. On peut accélérer beaucoup cette transformation en ajoutant de temps en temps du nitrate d'ammoniaque et en calcinant, après avoir mis le couvercle sur le creuset ; mais il faut opérer avec beaucoup de précaution, à cause du dégagement abondant de gaz qui se produit.

On pourrait aussi décomposer les vanadates en les faisant fondre avec un mélange de carbonate de soude et de soufre. On traite par l'eau la masse fondue ; on recueille sur un filtre les sulfures qui sont restés insolubles, et on évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée. On sursature par l'acide nitrique la masse desséchée ; on évapore de nouveau jusqu'à siccité, et on fait fondre avec précaution le résidu de la dessiccation dont on s'efforce d'opérer l'oxydation complète. Si la quantité de nitrate n'était pas suffisante, on fait fondre de nouveau la masse avec une plus grande quantité de nitrate alcalin ; on dissout dans l'eau la masse fondue, et on précipite de la dissolution l'acide vanadique au moyen du chlorure d'ammonium à l'état de vanadate d'ammoniaque.

Dans une dissolution acide, on peut séparer, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, l'acide vanadeux et l'acide vanadique, des oxydes métalliques qui peuvent être précipités dans une dissolution de ce genre par le gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfures insolubles. Les acides du vanadium ne sont pas précipités par le gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution qui est suffisamment acide ; il se produit seulement ainsi une réduction de l'acide vanadique à l'état d'acide vanadeux et une séparation de soufre.

Les vanadates métalliques dont les bases ne sont pas solubles dans les carbonates alcalins, peuvent être décomposés par la fusion avec un carbonate alcalin. Si l'on traite ensuite par l'eau la masse fondue, l'eau dissout le vanadate alcalin, tandis que l'oxyde métallique reste insoluble. Dans la dissolution du vanadate alcalin, on précipite, au moyen du chlorure d'ammonium, l'acide vanadique à l'état de vanadate d'ammoniaque ; si on calcine ensuite ce sel au contact de l'air, on obtient de l'acide vanadique dont on peut déterminer le poids.

Lorsqu'on a décomposé ainsi les combinaisons de l'acide vanadique, il est cependant nécessaire d'essayer, après leur lavage, les carbonates insolubles pour s'assurer s'ils ne contiennent pas une certaine quantité d'acide vanadique. En effet, comme cela arrive dans la décomposition des phosphates par la fusion avec un carbonate alcalin, les vanadates ne sont souvent pas entièrement décomposés. L'essai des carbonates se fait très simplement en les traitant par un acide ; même pour une très petite proportion d'acide vanadique, il se produit une coloration jaune, bien que les carbonates fussent auparavant de couleur blanche. On doit, dans ce cas, saturer par l'ammoniaque la dissolution acide et ajouter du chlorure d'ammonium, pour précipiter la petite quantité d'acide vanadique à l'état de vanadate d'ammoniaque.

En outre, lorsqu'on a obtenu l'acide vanadique par la calcination du vanadate d'ammoniaque, il est bon de l'essayer pour voir s'il est pur. On s'en assure ordinairement en transformant l'acide vanadique en sous-oxyde noir de vanadium au moyen du gaz hydrogène. Cette réduction peut très bien être opérée dans un creuset de porcelaine, en se servant de l'appareil indiqué page 178. Ce n'est qu'en opérant sur de l'acide vanadique pur que l'on obtient l'équivalent exact du sous-oxyde. Si l'acide vanadique obtenu contenait une petite quantité d'oxyde alcalin, cet acide n'est réduit qu'à l'état d'acide vanadeux, qui, sous forme de combinaison avec l'oxyde alcalin, résiste à toute réduction ultérieure au moyen du gaz hydrogène.

Si une petite quantité d'acide vanadique se trouve dans une combinaison en présence d'une grande quantité d'autres substances, on peut faire fondre la combinaison avec un carbonate alcalin, traiter par l'eau la masse fondue et précipiter dans la dissolution filtrée, au moyen du chlorure d'ammonium, le vanadium à l'état de vanadate d'ammoniaque. Souvent le vanadate d'ammoniaque qui se précipite ainsi, n'est pas assez pur pour donner par la calcination un acide vanadique pur.

Mais on considère comme préférable de faire fondre d'abord la combinaison avec du nitrate de potasse ou du nitrate de soude, additionnés ou non de carbonate alcalin. On opère ainsi pour être positivement certain d'obtenir dans la masse fondue le vanadium à l'état d'acide vanadique; si on traite ensuite par l'eau la masse fondue, on peut précipiter dans la dissolution filtrée l'acide vanadique au moyen du chlorure d'ammonium.

Si le vanadium se trouve allié en très petite quantité à un autre métal, on doit toujours faire fondre l'alliage avec du nitrate de potasse ou de soude, en ayant soin de concasser l'alliage en parcelles aussi petites que possible, ce que l'on ne peut opérer souvent qu'avec difficulté. On peut faire fondre l'alliage dans un creuset de fer avec un poids égal de nitrate de potasse. Il se produit, pendant les premiers instants de la fusion, une réaction si vive et une chaleur si considérable, que l'incandescence de la masse est souvent assez forte pour que la réaction puisse s'opérer complètement sans qu'il soit nécessaire de chauffer ensuite la masse. On traite par l'eau la masse à moitié fondue, et on fait fondre de nouveau le résidu insoluble avec du nitrate alcalin, en répétant cette opération jusqu'à ce que l'eau n'enlève plus de vanadium à la masse fondue. Dans la dissolution aqueuse filtrée, on précipite, au moyen du chlorure d'ammonium, le vanadium à l'état de vanadate d'ammoniaque. Dans le second traitement par le nitrate alcalin, il ne se produit naturellement aucune incandescence.

Si l'on veut déterminer la quantité de vanadium contenue dans de la fonte ou dans du fer en barres, on peut, d'après *Fritzsche*, traiter d'abord par l'acide sulfurique étendu pour dissoudre la plus grande partie du fer. Le fer se recouvre ordinairement d'un dépôt sur lequel l'acide sulfurique étendu n'exerce plus aucune action ultérieure. La production de ce dépôt est surtout la conséquence de l'action réductrice que le fer exerce sur les substances qui s'étaient déjà dissoutes. Ce dépôt contient presque tout le

vanadium, tandis que la dissolution sulfurique n'en contient que des traces.

Si l'on veut rechercher, dans une scorie ferrugineuse, la quantité de vanadium qu'elle peut contenir, on doit la calciner à une température rouge de moyenne intensité, avec un poids égal de nitrate alcalin. Après avoir réduit en poudre la masse fondue, on y ajoute de l'eau avec laquelle on la fait bouillir et on sature la dissolution par l'acide nitrique, de manière qu'elle reste cependant encore alcaline. Si, en ajoutant de l'acide nitrique à la dissolution, il se produit une coloration jaune, cela indique la présence de l'acide vanadique, que l'on peut précipiter de la liqueur alcaline au moyen du chlorure d'ammonium.

On opère de la même manière lorsqu'on veut déterminer la proportion de vanadium contenue dans la pechblende.

Le vanadate d'ammoniaque que l'on obtient dans ce cas, est rarement entièrement pur après une première précipitation. On peut, en le calcinant au contact de l'air, le transformer en acide vanadique, et après en avoir déterminé le poids, on peut le réduire, au moyen du gaz hydrogène, à l'état de sous-oxyde de vanadium, en se conformant aux indications qui ont été données précédemment. Comme le sous-oxyde de vanadium ainsi obtenu n'est attaqué par aucun autre acide que l'acide nitrique, on le traite par ce dernier acide, afin de le séparer des matières étrangères qu'il peut contenir, ou bien on le traite par des dissolutions alcalines dans le même but. On ne pourra expliquer que plus tard comment on sépare de l'acide vanadique l'acide silicique qu'il peut contenir.

Séparation de l'acide vanadique et de l'oxyde de plomb.

L'oxyde de plomb que l'on rencontre dans la nature à l'état de combinaison avec l'acide vanadique ne peut pas, suivant *Berzelius*, en être séparé par l'ébullition avec un carbonate alcalin. Lorsque, par suite, l'oxyde de plomb se trouve, dans une même substance, en combinaison non-seulement avec l'acide vanadique, mais aussi avec l'acide arsénique ou l'acide phosphorique, on peut le séparer du vanadate de plomb au moyen d'une dissolution de carbonate de soude, en faisant bouillir avec cette dissolution la substance préalablement réduite en poudre fine, en évaporant jusqu'à siccité et en répétant plusieurs fois le même traitement. L'eau dissout l'excès de carbonate de soude, ainsi que le phosphate et l'arséniate de soude, et il reste du vanadate de plomb et du carbonate de plomb comme résidu insoluble. Même lorsque la combinaison contenait du chlorure de plomb, l'eau dissout du chlorure de sodium.

On ne peut pas non plus séparer complètement, au moyen de l'acide sulfurique, l'acide vanadique de l'oxyde de plomb, même lorsque la combinaison a été préalablement dissoute dans l'acide nitrique étendu. On ne peut opérer la séparation complète de l'acide vanadique et de l'oxyde de plomb qu'en faisant fondre la combinaison avec du bisulfate de potasse. Si

on traite par l'eau la masse fondue, l'excès de bisulfate de potasse et le vanadate de potasse produit se dissolvent, tandis qu'il reste du sulfate de plomb comme résidu insoluble.

Si le vanadate de plomb contient en outre du chlorure de plomb, ce qui a précisément lieu pour le vanadate de plomb que l'on rencontre dans la nature, on dissout la combinaison dans l'acide nitrique étendu, et on précipite de la dissolution le chlore au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent dont on détermine le poids. On filtre, et, après la filtration, on précipite l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique. On filtre de nouveau; on évapore la liqueur filtrée; on y ajoute de l'acide sulfurique et on chauffe, afin de séparer l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique qu'elle peut contenir. On ajoute ensuite du sulfate de potasse; on fait fondre le tout dans un creuset de platine, et on traite la masse fondue de la manière qui vient d'être indiquée.

Il est plus convenable de décomposer le vanadate de plomb que l'on trouve dans la nature en le dissolvant dans l'acide nitrique avec l'aide d'une légère élévation de température. Il se sépare ordinairement d'abord un peu d'acide vanadique de couleur rougeâtre; mais cet acide vanadique se redissout plus tard complètement dans l'acide nitrique. On ajoute à la dissolution claire, de couleur jaune, une petite quantité de dissolution de nitrate d'argent pour déterminer la petite quantité de chlore qui peut s'y trouver. On sépare l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, et on évapore la liqueur filtrée qui prend une couleur gris-bleuâtre, et dont il se sépare en même temps du chlorure de plomb. En évaporant à plusieurs reprises et en ajoutant chaque fois une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, on s'efforce de séparer tout l'acide nitrique; on ajoute ensuite de l'alcool, et on sépare ainsi tout l'oxyde de plomb à l'état de chlorure de plomb (page 221). On peut aussi, après avoir ajouté l'acide nitrique, évaporer jusqu'à siccité; mais il faut alors faire fondre le résidu de la dessiccation avec du nitrate de potasse ou du nitrate de soude. La masse fondue forme avec l'eau une dissolution incolore dont on sépare l'acide vanadique à l'état de vanadate d'ammoniaque au moyen du chlorure d'ammonium. On ajoute à la liqueur filtrée une dissolution de magnésie, puis une petite quantité d'ammoniaque, et on y précipite ainsi l'acide phosphorique et l'acide arsénique qu'elle peut contenir (la séparation de ces deux derniers acides et de l'acide vanadique ne sera, du reste, examinée que plus loin).

Séparation de l'acide vanadique et de la baryte.

On ne peut pas, d'après *Berzelius*, séparer l'acide vanadique de la baryte en traitant la combinaison par l'acide sulfurique, même lorsqu'on a ajouté de l'acide chlorhydrique, ou lorsqu'on décompose l'acide vanadique par l'alcool. On obtient, dans tous les cas, un sulfate de baryte qui, après avoir été calciné, est de couleur jaune et contient de l'acide vanadique.

On ne peut séparer l'acide vanadique de la baryte qu'en se servant de la même méthode que pour la séparation de l'acide vanadique et de l'oxyde de plomb. On fait fondre la combinaison avec du bisulfate de potasse dans un creuset de platine, et on traite la masse fondue par l'eau chaude; il reste ainsi comme résidu du sulfate de baryte à l'état pur. Il peut cependant arriver que, par la fusion avec le bisulfate de potasse, surtout lorsqu'on n'a fait fondre la substance qu'une seule fois avec ce sel, on n'obtienne pas du sulfate de baryte qui soit exempt de vanadium.

Si l'on traite, à la température de l'ébullition, le vanadate de baryte par l'acide oxalique, le tout se dissout à mesure que la réduction de l'acide vanadique à l'état d'oxyde de vanadium a lieu. On peut alors précipiter la baryte au moyen de l'acide sulfurique. Le sulfate de baryte ainsi obtenu est de couleur blanche lorsqu'il a été calciné; mais, malgré cela, il contient une petite quantité de vanadium.

La séparation de l'acide vanadique et de la baryte s'opère bien mieux par la fusion avec un carbonate alcalin, bien qu'elle ne puisse pas être effectuée ainsi en une seule opération.

On fait fondre la combinaison avec un excès de carbonate alcalin dans un creuset de platine; on traite la masse fondue par l'eau chaude, et on lave bien le carbonate de baryte. Il contient néanmoins encore une petite quantité d'acide vanadique. On dissout ce carbonate de baryte dans l'acide chlorhydrique étendu, ce qui lui fait prendre immédiatement la couleur jaune caractéristique. On ajoute à la dissolution un sulfate alcalin qui précipite la baryte à l'état de sulfate de baryte exempt d'acide vanadique, tandis que la petite quantité d'acide vanadique reste dissoute sous forme de vanadate alcalin. En lavant le sulfate de baryte, on l'obtient à un état de complète pureté (Hauer).

Séparation de l'acide vanadique et des oxydes alcalins fixes.

On peut, en ajoutant du chlorure d'ammonium à la dissolution d'un vanadate alcalin, précipiter l'acide vanadique à l'état de vanadate d'ammoniaque; on détermine ensuite dans la liqueur filtrée les oxydes alcalins par les méthodes connues. En évaporant cette liqueur jusqu'à siccité et en calcinant avec précaution le résidu de l'évaporation, afin d'en séparer le chlorure d'ammonium, on peut du reste obtenir les oxydes alcalins à l'état de chlorures.

Les chlorures alcalins ainsi obtenus contiennent cependant presque toujours une petite quantité de vanadium, dont on reconnaît la présence à la coloration jaune des chlorures. Pour les purifier, on y ajoute quelques gouttes d'une dissolution d'acide oxalique; on évapore le tout et on calcine faiblement le résidu dans un creuset de platine muni de son couvercle. On lave avec de l'ammoniaque étendue le résidu de la calcination; on ajoute du chlorure d'ammonium à la dissolution filtrée; on évapore le tout et on calcine avec soin le résidu de l'évaporation. On obtient ainsi les

chlorures alcalins à l'état pur. Le filtre sur lequel se trouve la petite quantité d'oxyde de vanadium, qui était mélangée avec l'oxyde alcalin, doit être ensuite incinéré avec le filtre qui a servi à recueillir le vanadate d'ammoniaque (Hauer).

Berzelius conseille de dissoudre le vanadate alcalin dans l'acide chlorhydrique, de faire digérer la dissolution avec une petite quantité de sucre (ou mieux avec de l'acide oxalique) jusqu'à ce que l'acide vanadique se transforme en oxyde de vanadium, et jusqu'à ce que, par suite, la dissolution devienne bleue, de précipiter ensuite l'oxyde de vanadium au moyen de l'ammoniaque, et de laver le précipité de vanadite d'ammoniaque avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité d'ammoniaque; le vanadite d'ammoniaque est, en effet, insoluble dans une eau légèrement ammoniacale. La liqueur filtrée contient cependant encore une trace de vanadium. On évapore cette liqueur, et on calcine la masse évaporée jusqu'à ce que le chlorure d'ammonium soit chassé; on obtient ainsi comme résidu l'oxyde alcalin à l'état de chlorure, que l'on peut séparer, par la méthode indiquée précédemment, de la petite quantité de vanadium qu'il contient.

Si l'on précipite, dans la dissolution d'un vanadite alcalin, le vanadium au moyen du nitrate de protoxyde de mercure, et si on lave le précipité avec une dissolution étendue de nitrate de protoxyde de mercure, la liqueur filtrée contient encore une petite quantité de vanadium.

XIV. — CHROME.

DOSAGE DE L'OXYDE DE CHROME.

Lorsque le chrome existe dans une dissolution à l'état d'oxyde de chrome, on doit employer de préférence l'ammoniaque pour en effectuer la précipitation. L'oxyde de chrome est ainsi précipité à l'état d'hydrate; on le lave, on le dessèche et on le pèse. Dans la calcination de l'oxyde de chrome, on doit observer quelques précautions spéciales: si, en effet, on chauffe l'oxyde de chrome jusqu'à un certain degré, il se produit une incandescence subite qui pourrait déterminer une perte par projection, si la quantité d'oxyde était considérable. Il est, par suite, nécessaire de calciner l'oxyde de chrome dans un creuset de platine qui soit bien fermé avec son couvercle. Par la calcination, l'oxyde devient insoluble dans les acides. — On doit, dans la précipitation, éviter un grand excès d'ammoniaque, parce que l'oxyde de chrome y est légèrement soluble, et on doit, avant de filtrer, chauffer le tout pendant quelque temps, ou mieux jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée: en effet, c'est seulement ainsi que l'oxyde de chrome est complètement précipité. Si l'on néglige cette précaution, la liqueur filtrée contient encore des traces bien évidentes d'oxyde de chrome qui la colorent légèrement. — En opérant ainsi, l'ammoniaque

précipite complètement l'oxyde de chrome de ses dissolutions, aussi bien lorsque ces dissolutions sont vertes que lorsqu'elles sont bleu violacé.

Le sulfure d'ammonium précipite, plus complètement que l'ammoniaque, le sesquioxyde de chrome à la température ordinaire. Lorsqu'on emploie le sulfure d'ammonium, on n'a pas besoin de faire chauffer le tout. Lorsqu'on a opéré, dans une dissolution, la précipitation de l'oxyde de chrome au moyen de l'ammoniaque à la température ordinaire, on peut, en ajoutant une petite quantité de sulfure d'ammonium, séparer tout l'oxyde de chrome qui est resté dissous dans l'excès d'ammoniaque.

DOSAGE DE L'ACIDE CHROMIQUE.

Si le chrome existe dans une liqueur à l'état d'acide chromique, on peut, lorsque la liqueur est neutre, ajouter une dissolution de nitrate de baryte, ou bien, lorsqu'elle est acide, une dissolution de nitrate de plomb, qui produisent un précipité de chromate de baryte ou de chromate de plomb : ce dernier est insoluble dans les dissolutions acides très étendues. On calcine légèrement le précipité, et on déduit de son poids celui de l'acide chromique. On préfère ordinairement la précipitation de l'acide chromique au moyen d'un sel de plomb à la précipitation au moyen d'un sel de baryte; mais cela n'a aucune raison d'être. Si les dissolutions sont acides, on peut, dans les deux cas, les neutraliser par un carbonate alcalin, ou bien ajouter de l'acétate de soude à la dissolution, ce qui est préférable.

Mais la méthode que l'on doit surtout recommander, est la précipitation au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, après avoir préalablement neutralisé la dissolution par l'acide nitrique. Le précipité rouge qui se produit, est d'abord un peu volumineux; mais si on le laisse reposer, il devient lourd et se rassemble bien; on doit le laver avec une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure. On le dessèche, puis on le calcine dans un creuset de platine; il reste ainsi comme résidu de l'oxyde de chrome d'une belle couleur verte dont on détermine la quantité. On en déduit la quantité de l'acide chromique.

On peut aussi déterminer dans une dissolution la quantité d'acide chromique en y transformant l'acide chromique en sesquioxyde de chrome, et en déduisant du poids du sesquioxyde de chrome la quantité de l'acide chromique. La réduction de l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome s'opère au moyen de l'acide chlorhydrique. Lorsque la liqueur qui contient l'acide chromique est étendue, on la concentre un peu, puis on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique; si l'on fait ensuite bouillir le tout, l'acide chromique se transforme en sesquioxyde de chrome qui reste dissous dans la liqueur chlorhydrique. Dans cette réaction, une certaine quantité de chlore devient libre et se dégage. La réduction ne s'opère du reste que très lentement, et n'a lieu qu'incomplètement dans les dissolutions étendues; elle s'effectue bien plus rapidement et peut être complète, même dans des dissolutions qui ne sont pas concentrées, lors-

qu'on ajoute de l'alcool. L'addition de l'alcool est, par suite, une précaution que l'on doit toujours observer. Lorsqu'on emploie de l'alcool, il se dégage du chlorure d'éthyle. Ordinairement, on chasse l'alcool, après la réaction, en chauffant légèrement, et on précipite ensuite l'oxyde de chrome au moyen de l'ammoniaque. Il n'est cependant pas nécessaire de chasser l'excès d'alcool par évaporation ; mais on doit, après la précipitation par l'ammoniaque, chauffer pour chasser l'ammoniaque libre.

On peut encore, dans une liqueur qui contient de l'acide chromique, transformer l'acide chromique en oxyde de chrome en y faisant passer de l'hydrogène sulfuré. Lorsqu'on a eu soin d'ajouter à la liqueur un acide libre, l'oxyde de chrome reste dissous. Dans cette réaction, il se produit de l'acide sulfurique et il se dépose une petite quantité de soufre que l'on sépare de la liqueur par filtration, après avoir fait chauffer cette liqueur pour en chasser l'hydrogène sulfuré qui peut y être dissous. Dans la liqueur filtrée, on précipite l'oxyde de chrome au moyen de l'ammoniaque. — On doit surtout opérer, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, la réduction de l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome lorsque la liqueur qui contient l'acide chromique est très étendue. On doit, après avoir fait passer l'hydrogène sulfuré dans la liqueur et l'en avoir saturée complètement, chauffer un peu, ou bien laisser reposer le tout pendant quelque temps, afin que le soufre ait bien le temps de se déposer.

Il est absolument nécessaire d'ajouter de l'acide libre à une liqueur dans laquelle il se trouve de l'acide chromique, lorsqu'on veut y réduire cet acide à l'état d'oxyde de chrome au moyen du gaz hydrogène sulfuré. Même dans une dissolution d'acide chromique pur dans l'eau, on ne peut pas réduire complètement l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome au moyen du gaz hydrogène sulfuré ; la réduction complète s'effectue, au contraire, très facilement lorsqu'on a préalablement ajouté à la dissolution une certaine quantité d'acide chlorhydrique ou d'un autre acide.

La réduction de l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, doit être préférée à la réduction au moyen de l'acide sulfureux, bien que, par ce dernier moyen, la réduction s'effectue plus rapidement. Du reste, en présence de l'acide sulfureux, la précipitation de l'oxyde de chrome par l'ammoniaque est un peu plus difficile.

La détermination de l'acide chromique peut encore être effectuée au moyen de l'acide oxalique. L'acide chromique est réduit par l'acide oxalique à l'état de sesquioxyde de chrome, et en même temps l'acide oxalique s'oxyde et se transforme ainsi en acide carbonique. Pour déterminer la quantité d'acide carbonique produite, on peut se servir de l'appareil et de la méthode qui ont été indiqués par *Fresenius* et *Will* pour l'analyse du peroxyde de manganèse, et que nous avons décrits avec détail page 115. Si l'on veut déterminer dans une substance seulement la quantité de chrome qu'elle contient, on peut employer un oxalate quelconque ; mais

si l'on veut déterminer ensuite dans la liqueur la quantité d'oxyde alcalin, on doit employer de l'oxalate d'ammoniaque ou de l'oxalate de baryte. L'analyse est très simple lorsque le chrome existe dans la dissolution à l'état d'acide chromique; on emploie alors le sel précisément comme il est, et on opère comme pour l'analyse du peroxyde de manganèse. — Mais la détermination est moins simple lorsque c'est un sel de sesquioxyde de chrome que l'on doit analyser. On doit, dans ce cas, transformer l'oxyde de chrome en acide chromique, et la meilleure manière d'opérer cette transformation est la suivante : On dissout dans l'eau le sel de chrome que l'on veut analyser, et on y ajoute une quantité de dissolution d'hydrate de potasse suffisante pour que tout l'oxyde de chrome qui s'est d'abord précipité se redissolve; on y fait passer ensuite du gaz chlore, jusqu'à ce que la liqueur, qui était verte, soit devenue jaune-rougeâtre. On ajoute à cette liqueur un excès de dissolution de potasse; on évapore le tout, et on calcine légèrement le résidu de l'évaporation dans un creuset de platine. Tout le chlorate de potasse est décomposé, et la masse calcinée est formée de chromate de potasse et de chlorure de potassium. On la dissout, puis on ajoute du bioxyde de mercure pour empêcher le chlore ou l'acide chlorhydrique de devenir libres. Il se forme du bichlorure de mercure qui n'est pas décomposé par l'acide sulfurique que l'on ajoute. On opère ensuite comme pour les chromates, et on déduit de la quantité d'acide carbonique qui se dégage la quantité d'oxyde de chrome qui se trouve dans la substance à analyser (Vohl).

Mais le mode de détermination de l'acide chromique le plus convenable est la détermination par la méthode volumétrique qui a été indiquée par *Bunsen*. Lorsqu'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré une combinaison de l'acide chromique, il se dégage du gaz chlore : deux atomes d'acide chromique donnent ainsi naissance à un dégagement de trois atomes doubles de gaz chlore. Ainsi que cela a lieu pour le dosage du sesquioxyde de manganèse et des degrés plus élevés d'oxydation du manganèse, on fait passer le gaz chlore dans une dissolution d'iodure de potassium (page 110). Il s'en sépare trois atomes doubles d'iode que l'on détermine au moyen de l'acide sulfureux, ou mieux au moyen de l'hypo-sulfite de soude et au moyen d'une dissolution titrée d'iode.

L'acide chromique et le sesquioxyde de chrome ne peuvent souvent être séparés des autres substances qu'avec difficulté, ce qui vient de ce qu'ils ne sont précipités ni l'un ni l'autre à l'état de sulfure de chrome, ni au moyen de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution acide, ni au moyen du sulfure d'ammonium dans une dissolution neutre.

SÉPARATION DES COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU CHROME.

Séparation de l'acide chromique de l'acide tungstique et de l'acide molybdique.

On peut séparer ces acides de différentes manières. Lorsqu'ils sont en

combinaison avec un oxyde alcalin, on peut, pour en opérer la séparation, traiter par l'acide chlorhydrique la dissolution concentrée de la combinaison. C'est surtout l'acide tungstique qui se précipite ainsi. On ne sépare pas cet acide par filtration, mais on chauffe le tout dans un ballon ou dans une capsule de porcelaine spacieuse, et on ajoute une petite quantité d'alcool qui détermine surtout la réduction de l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome qui reste dissous. On ajoute de l'ammoniaque qui précipite l'oxyde de chrome, tandis que l'acide tungstique précipité d'abord se dissout, bien que cet acide, aussi bien que l'acide molybdique, ait pu être réduit, par l'action de l'alcool, à l'état d'oxyde de couleur bleue. On chauffe de nouveau le tout pendant quelque temps, afin que l'oxyde de chrome se sépare complètement.

Lorsque les acides sont en combinaison avec un oxyde alcalin, on peut encore effectuer leur séparation de la manière suivante : On fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution de la combinaison jusqu'à ce que les acides métalliques, à l'exception de l'acide chromique, soient transformés en sulfures et aient donné naissance à des sulfosels. Si la quantité d'oxyde alcalin contenue dans la combinaison n'est pas considérable, on ajoute une dissolution de sulfure de potassium ou de sulfure d'ammonium. On fait bouillir le tout, afin que l'oxyde de chrome, produit par la réduction de l'acide chromique, se sépare complètement, et on le recueille sur un filtre. La liqueur filtrée contient la totalité du molybdène et du tungstène à l'état de sulfures en dissolution dans le sulfure alcalin.

On peut aussi, et cela paraît même être préférable, ajouter de l'acide chlorhydrique et un peu d'alcool à la dissolution des sels alcalins des acides métalliques, conformément à ce qui a été indiqué précédemment pour la transformation de l'acide chromique en sesquioxyde de chrome. On évapore la dissolution jusqu'à ce que tout l'alcool et le chlorure d'éthyle se soient volatilisés; on sature la dissolution par l'ammoniaque; on ajoute du sulfure d'ammonium et on chauffe le tout. On recueille sur un filtre l'oxyde de chrome précipité. La liqueur contient le molybdène et le tungstène à l'état de sulfure de molybdène et de sulfure de tungstène en dissolution dans le sulfure d'ammonium.

Si les acides indiqués sont combinés avec des oxydes métalliques proprement dits, on doit d'abord séparer ces derniers, ce que l'on effectue ordinairement le mieux par la fusion avec un carbonate alcalin.

Séparation de l'acide chromique et de l'acide vanadique.

Pour séparer l'acide chromique de l'acide vanadique, on les transforme en sels d'oxyde de chrome et d'oxyde de vanadium, en opérant comme on l'a indiqué pour la séparation de l'acide chromique, de l'acide molybdique et de l'acide tungstique, et on sépare ensuite ces oxydes au moyen du sulfure d'ammonium qui dissout le vanadium à l'état de sulfure de

vanadium, tandis que l'oxyde de chrome reste insoluble. On chauffe le tout, afin de séparer complètement ce dernier.

Lorsque les deux acides sont en combinaison avec un oxyde alcalin sous forme de sels neutres, on peut employer une autre méthode, qui est même préférable. On ajoute à la dissolution concentrée de ces combinaisons salines du chlorure d'ammonium jusqu'à saturation complète : l'acide vanadique est ainsi précipité à l'état de vanadate d'ammoniaque, que l'on peut laver avec une dissolution saturée de chlorure d'ammonium. Le chromate alcalin reste au contraire dissous.

Séparation de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique des oxydes de l'antimoine, de l'étain, de l'or, du platine, du mercure, de l'argent, du cuivre, du bismuth, du plomb et du cadmium.

On peut facilement séparer l'oxyde de chrome et l'acide chromique des oxydes qui peuvent être précipités par le gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution acide. L'oxyde de chrome ne subit aucune modification par l'action du gaz hydrogène sulfuré ; mais l'acide chromique est transformé, par l'action du même gaz, en oxyde de chrome qui reste dissous dans la liqueur acide. Il n'est pas possible, dans le dernier cas, de déduire du poids des sulfures obtenus la quantité des oxydes métalliques qui étaient contenus dans la dissolution : en effet, par suite de la réduction de l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome, les sulfures précipités sont mélangés de soufre libre. Les sulfures de plomb et de cuivre peuvent être calcinés dans un courant de gaz hydrogène, et le sulfure d'argent peut, par l'action du même gaz, être facilement transformé en argent métallique ; les autres sulfures doivent être traités comme on l'a indiqué précédemment.

On peut encore très bien séparer l'oxyde de chrome de l'oxyde de plomb en les transformant en chlorures au moyen de l'acide chlorhydrique, et en traitant ensuite par l'alcool. Le chlorure de plomb ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique concentré, tandis que le chlorure de chrome s'y dissout ; on fait chauffer légèrement cette dissolution, afin d'en chasser l'alcool, et on y précipite le chrome à l'état d'oxyde de chrome au moyen de l'ammoniaque. Si l'alcool est concentré, la totalité de l'oxyde de plomb est ainsi séparée à l'état de chlorure de plomb ; il est cependant toujours bon d'ajouter une goutte d'acide sulfurique étendu à la dissolution que l'on sépare du chlorure de plomb par filtration, afin de s'assurer s'il y reste encore des traces d'oxyde de plomb.

Lorsque l'oxyde de plomb se rencontre dans une même combinaison avec une petite quantité d'oxyde de chrome, on peut opérer la séparation des deux oxydes en traitant la combinaison par l'acide sulfurique étendu ; on doit évaporer le tout à une température peu élevée jusqu'à ce que l'acide sulfurique se soit combiné avec les deux oxydes. Le sulfate de plomb se sépare, tandis que le sulfate de chrome se dissout. On ajoute ensuite de l'alcool dans lequel le sulfate de plomb est complètement inso-

luble, tandis que le sulfate de chrome peut se dissoudre, surtout lorsqu'il n'est pas en quantité très considérable. On lave le sulfate de plomb avec de l'alcool étendu. Pour obtenir l'oxyde de chrome, on évapore la dissolution alcoolique de manière à en séparer la plus grande partie de l'alcool, puis on y ajoute de l'eau; on y précipite ensuite l'oxyde de chrome au moyen de l'ammoniaque. Cette méthode ne réussit cependant pas lorsqu'on calcine le sulfate de plomb et d'oxyde de chrome, ou lorsqu'on le chauffe seulement jusqu'au rouge naissant. Le sulfate d'oxyde de chrome est alors devenu insoluble dans l'alcool, et ne peut pas être dissous même par l'eau.

Lorsque l'acide chromique est en combinaison avec l'oxyde de plomb, on peut en opérer la séparation en faisant chauffer la combinaison avec de l'acide chlorhydrique concentré et de l'alcool concentré; il se dégage du chlorure d'éthyle, et en même temps l'acide chromique est transformé en oxyde de chrome: cet oxyde reste dissous dans l'acide chlorhydrique, tandis que le chlorure de plomb qui s'est produit en même temps n'est pas soluble dans une dissolution alcoolique. On recueille le chlorure de plomb sur un filtre pesé d'avance, et on le lave avec de l'alcool concentré; après l'avoir bien lavé, on le dessèche et on le pèse. De son poids, on déduit la quantité d'oxyde de plomb. On peut aussi transformer le chlorure de plomb en sulfate de plomb, et déduire du poids du sulfate ainsi obtenu la quantité d'oxyde de plomb. On ne doit cependant pas conseiller d'ajouter l'acide sulfurique immédiatement après la décomposition du chromate de plomb par l'acide chlorhydrique et l'alcool, afin de séparer de la dissolution alcoolique l'oxyde de plomb à l'état de sulfate de plomb; mais on peut ajouter à la dissolution alcoolique d'oxyde de chrome que l'on a séparée du chlorure de plomb par filtration, une goutte d'acide sulfurique étendu, afin de s'assurer que tout l'oxyde de plomb a été séparé à l'état de chlorure de plomb.

On peut analyser de cette manière le chromate de plomb que l'on trouve dans le commerce, ainsi que le chromate de plomb que l'on rencontre dans la nature et que l'on désigne sous le nom de *plomb rouge* (*Rothbleierz*). Dans l'analyse de ce dernier, il est nécessaire de réduire d'abord la substance en poudre excessivement fine, parce que, sans cela, il ne serait pas complètement décomposé par l'acide chlorhydrique, ou ne serait décomposé complètement qu'à la longue par le même acide. — Dans l'analyse du chromate de plomb que l'on trouve dans le commerce, on doit du reste bien faire attention aux matières étrangères avec lesquelles on le mélange dans le but de le falsifier. Lorsqu'on décompose ce chromate de plomb par l'acide chlorhydrique et l'alcool, conformément à la méthode indiquée, le résidu insoluble peut contenir, outre le chlorure de plomb, du sulfate de plomb, du sulfate de baryte et du sulfate de chaux qui étaient mélangés avec le chromate de plomb, tandis qu'il existe de la chaux, sous forme de chlorure de calcium, dans la dissolution alcoolique lorsqu'on avait mélangé avec le chromate de plomb du carbonate de chaux. On peut, au moyen d'une petite quantité d'acide sulfurique étendu, précipiter de cette disso-

lution alcoolique la chaux à l'état de sulfate de chaux. — Pour ce qui concerne le résidu insoluble, on le traite à la température ordinaire par une dissolution de bicarbonate de potasse. Le sulfate de baryte est le seul qui ne soit pas décomposé ; le sulfate de chaux, le sulfate de plomb et le chlorure de plomb sont au contraire transformés en carbonates. Après avoir bien lavé le tout, on traite par l'acide nitrique étendu, afin de séparer les carbonates du sulfate de baryte, et on sépare, dans la dissolution, la chaux de l'oxyde de plomb ; on peut, d'autre part, déterminer dans la dissolution alcaline l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique par les méthodes connues. Si le chromate de plomb contenait de l'argile, elle reste, après la décomposition, dans le résidu insoluble avec le chlorure de plomb, et lorsqu'on traite ce résidu insoluble d'abord par un bicarbonate alcalin, puis par l'acide nitrique étendu, l'argile se trouve mélangée avec le sulfate de baryte qui était contenu dans le chromate de plomb. En faisant bouillir avec une dissolution étendue de carbonate de potasse, conformément à ce qui a été expliqué page 24, on peut transformer le sulfate de baryte en carbonate de baryte, et le séparer de l'argile au moyen de l'acide chlorhydrique étendu.

On peut du reste très bien déterminer, dans un chromate de plomb du commerce, la quantité d'acide chromique qu'il contient, au moyen de l'acide oxalique (page 507) ou par la méthode volumétrique.

Si l'on calcine dans une atmosphère de gaz hydrogène le chromate de plomb placé dans un creuset de porcelaine, en se servant d'un appareil semblable à celui qui a été représenté page 178, il se transforme en un mélange d'oxyde de chrome et de grains de plomb métallique. Une partie du plomb a pénétré, pendant que le plomb était en fusion, dans la couverture du creuset, et est devenu difficile à dissoudre dans l'acide nitrique, qui est tout à fait sans action sur l'oxyde de chrome calciné. On doit faire bouillir le tout avec de l'acide nitrique qui soit assez concentré, afin de dissoudre la totalité du plomb.

Même lorsqu'on continue l'opération pendant longtemps, il est difficile d'opérer la décomposition complète du chromate de plomb. On pourrait du reste déjà déduire la composition du chromate de plomb de la perte de poids qu'il subit lorsqu'on le calcine dans une atmosphère de gaz hydrogène. Cette perte de poids devrait s'élever à 12,9 pour 100 ; mais, même par une calcination dans un courant d'hydrogène que l'on a prolongée pendant six heures, on n'obtient que 10,8 pour 100. L'oxyde de chrome réduit d'abord peut envelopper si bien le chromate de plomb, qu'une portion de ce sel est ainsi préservée de l'action réductrice du gaz hydrogène. On ne peut donc pas se servir de ce mode de décomposition dans les analyses quantitatives.

On n'a pas essayé si l'on pouvait décomposer de la même manière les autres chromates dont les bases peuvent être réduites à l'état métallique par le gaz hydrogène à une température élevée. On pourrait notamment essayer d'analyser de la même manière les combinaisons de l'acide chro-

mique avec le protoxyde d'étain, ainsi que les combinaisons de l'acide chromique avec l'oxyde d'argent, qui, du reste, sont décomposées facilement et rapidement par l'acide chlorhydrique. Dans ce dernier cas, l'argent passe à l'état de chlorure d'argent qui reste insoluble, tandis que l'acide chromique se dissout. Si la dissolution est concentrée, l'acide chromique est réduit partiellement à l'état de sesquioxyde de chrome. Le chromate d'argent, surtout lorsqu'il est encore humide et lorsqu'on y a ajouté de l'acide chlorhydrique, peut également être décomposé avec facilité par le gaz hydrogène sulfuré en sulfure d'argent qui est insoluble, et en oxyde de chrome qui reste dissous.

Séparation de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique des oxydes du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse.

Pour séparer l'oxyde de chrome des oxydes indiqués, on peut, lorsque les combinaisons sont solubles dans les acides, employer le carbonate de baryte. Après avoir ajouté à la dissolution un excès de carbonate de baryte, on laisse reposer le tout à la température ordinaire, en ayant soin d'agiter fréquemment pendant un temps suffisant pour que l'oxyde de chrome soit précipité. Cette précipitation s'opère un peu lentement, mais complètement. On lave le précipité avec de l'eau à la température ordinaire; on le dissout dans l'acide chlorhydrique; on sépare, au moyen de l'acide sulfurique, la baryte dissoute, et on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. — On sépare de la liqueur filtrée la baryte au moyen de l'acide sulfurique, et on y détermine ensuite les oxydes qui se trouvaient, en même temps que l'oxyde de chrome, dans la combinaison. — On peut aussi séparer de la même manière, dans une dissolution sulfurique, les oxydes du chrome des oxydes indiqués. Lorsqu'on dissout l'oxyde de chrome dans l'acide chlorhydrique, il reste alors comme résidu du sulfate de baryte insoluble dont on peut séparer complètement l'oxyde de chrome en favorisant, au moyen de la chaleur, la dissolution de l'oxyde de chrome dans la liqueur acide, et en lavant bien le sulfate de baryte.

Dans quelques cas, et notamment lorsqu'il y a de l'oxyde de zinc, la séparation de l'oxyde de chrome et des oxydes indiqués par cette méthode ne donne pas des résultats très exacts.

On ne peut séparer de cette manière le fer du chrome que lorsque le fer existe dans la combinaison à l'état de protoxyde, le chrome y étant à l'état de sesquioxyde; mais si la dissolution contient en même temps du sesquioxyde de fer et du sesquioxyde de chrome, on doit, pour opérer leur séparation, ajouter de l'acide chlorhydrique à la dissolution, et y faire passer du gaz hydrogène sulfuré jusqu'à ce qu'elle en soit saturée, afin de transformer le sesquioxyde de fer en protoxyde de fer. On chauffe le tout, autant que possible à l'abri du contact de l'air, jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré soit complètement chassé. Pour éviter entièrement le contact de l'air qui pourrait déterminer une transformation partielle par oxydation du

protoxyde de fer en sesquioxyde de fer, on fait passer dans la dissolution, pendant qu'on la chauffe, un courant de gaz acide carbonique qui accélère encore plus que la vapeur d'eau le dégagement de l'hydrogène sulfuré dissous. On continue à faire passer du gaz acide carbonique jusqu'à ce que la dissolution soit complètement refroidie, puis on traite par le carbonate de baryte. — La transformation du sesquioxyde de fer en protoxyde, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, doit être préférée à la transformation au moyen de l'acide sulfureux.

On peut séparer de l'oxyde de chrome la plupart des oxydes indiqués, notamment le sesquioxyde et le protoxyde de fer, par une méthode analogue à celle qui a été indiquée page 143 pour la séparation de la zirconie et des oxydes du fer, et page 441 pour la séparation de l'acide titanique et des oxydes du fer. On ajoute à la dissolution une quantité d'acide tartrique suffisante pour que cette dissolution ne laisse précipiter, ni l'oxyde de chrome, ni les oxydes du fer, par la sursaturation au moyen de l'ammoniaque. La dissolution ammoniacale claire est ensuite traitée par le sulfure d'ammonium qui détermine la précipitation du fer à l'état de sulfure de fer, tandis qu'il ne fait subir aucune modification à l'oxyde de chrome qui reste dissous. On laisse le sulfure de fer se rassembler complètement en le maintenant dans un endroit un peu chaud; puis on le recueille sur un filtre, et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfure d'ammonium. Lorsqu'il est bien lavé, on détermine la quantité du fer, en opérant comme on l'a indiqué page 134.

Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de fer, on détermine l'oxyde de chrome, ce qui peut se faire en évaporant la dissolution jusqu'à siccité, et en calcinant au contact de l'air le résidu de la dessiccation dans un creuset de platine taré, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du sesquioxyde de chrome comme résidu. Il faut, dans cette calcination, observer les précautions qui ont été indiquées page 144.

Cette méthode ne doit du reste être préférée que dans un très petit nombre de cas à la séparation de l'oxyde de chrome au moyen du carbonate de baryte. En outre, elle ne doit pas être recommandée lorsque la combinaison contient une grande quantité d'oxyde de chrome, parce qu'il faudrait ajouter une grande quantité d'acide tartrique pour empêcher sa précipitation par l'ammoniaque.

On peut encore, lorsque la combinaison contient du sesquioxyde et du protoxyde de fer, ou d'autres oxydes métalliques qui ne se dissolvent pas dans une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, les séparer de l'oxyde de chrome par une autre méthode. On fait fondre la combinaison à analyser, avec un excès de carbonate alcalin, dans un creuset de platine. Par l'action de l'air, l'oxyde de chrome, ainsi du reste que les oxydes du manganèse, passe à un degré supérieur d'oxydation : l'oxyde de chrome donne naissance à de l'acide chromique qui se combine avec la potasse du carbonate de potasse employé pour former du chromate de potasse. Lorsque le creuset est refroidi, on traite la masse calcinée par l'eau

qui dissout le chromate de potasse et l'excès de carbonate de potasse; le sesquioxyde de fer, au contraire, reste insoluble et peut être recueilli sur un filtre. Lorsque la combinaison ne contient que du protoxyde de fer, ce dernier s'oxyde pendant la fusion, et donne ainsi naissance à du sesquioxyde de fer qui reste insoluble. On neutralise par l'acide nitrique la liqueur filtrée, et on précipite l'acide chromique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure, ou bien on sursature avec précaution la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique; puis on ajoute de l'alcool, et on fait bouillir le tout jusqu'à ce que l'acide chromique soit réduit à l'état de sesquioxyde de chrome; on précipite alors ce dernier par l'ammoniaque. — On dissout, d'autre part, le sesquioxyde de fer dans l'acide chlorhydrique, et on le précipite aussi de cette dissolution au moyen de l'ammoniaque.

On ne peut cependant que dans un très petit nombre de cas, et seulement lorsque la combinaison ne contient qu'une très petite quantité d'oxyde de chrome, décomposer convenablement cette combinaison en la calcinant avec un carbonate alcalin; une très petite quantité de cet oxyde seulement est ordinairement transformée en acide chromique. La transformation par oxydation de l'oxyde de chrome en acide chromique s'effectue bien plus facilement lorsqu'on fait fondre la combinaison avec un mélange de carbonate et d'hydrate de potasse; mais le moyen le plus sûr d'opérer, dans la plupart des cas, l'oxydation complète de l'oxyde de chrome est de faire fondre la combinaison avec un mélange de carbonate et de nitrate de potasse, en maintenant le tout en fusion jusqu'à ce que la plus grande partie du dernier sel soit décomposée. La fusion peut être opérée dans un creuset de platine: en effet, ce dernier n'est pas attaqué lorsqu'on emploie autant ou un peu plus de carbonate que de nitrate de potasse. On maintient le tout en fusion jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de boursoufflement et jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille. Comme la masse se boursouffle dans la première période de la fusion, on doit employer un creuset assez grand. On traite par l'eau la masse fondue, et on opère comme il a été indiqué précédemment.

Au lieu de nitrate de potasse, on peut employer le chlorate de potasse; mais ce dernier est décomposé par l'action de la chaleur trop rapidement pour pouvoir opérer avec la même facilité la transformation complète par oxydation de l'oxyde de chrome en acide chromique, même lorsqu'on le projette par petites quantités pendant la calcination sur la masse en fusion.

L'emploi du nitrate de potasse présente aussi du reste certains inconvénients. Lorsque, après avoir traité par l'eau la masse fondue, on sature par l'acide nitrique étendu en chauffant légèrement le tout, il se produit un dégagement d'acide nitreux qui pourrait réduire de nouveau à l'état d'oxyde de chrome une petite quantité de l'acide chromique qui a pris naissance: c'est par cette raison que la dissolution de chromate de potasse paraît d'une couleur jaune qui n'est pas tout à fait pure. Si on précipite

ensuite l'acide chromique par le nitrate de protoxyde de mercure, cette circonstance ne présente aucun inconvénient : en effet, la petite quantité d'oxyde de chrome qui peut exister dans la dissolution se précipite avec le chromate de protoxyde de mercure. Mais lorsqu'il s'agit de séparer l'acide chromique de certains oxydes, cela peut avoir une certaine importance, ainsi qu'on l'expliquera plus loin. — Lorsqu'on a l'intention de séparer de la masse fondue l'acide chromique en épuisant cette masse par l'eau et en précipitant dans la dissolution l'acide chromique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure, on ne doit pas opérer la transformation par oxydation de l'oxyde de chrome en acide chromique en faisant fondre la combinaison avec un mélange de carbonate et de chlorate de potasse, parce que le précipité de chromate de protoxyde de mercure pourrait s'accroître d'une grande quantité de protochlorure de mercure.

Si la combinaison qui contient de l'oxyde de chrome n'a pas été calcinée, et si, par suite, elle est soluble dans les acides, on peut très facilement transformer le sesquioxyde de chrome en acide chromique en ajoutant à la dissolution une dissolution d'hydrate de potasse en quantité suffisante pour qu'il y en ait un petit excès, qui cependant ne doit pas être très considérable. Si l'on fait ensuite passer du chlore dans la dissolution, il se produit du chromate de potasse. Il importe peu, dans ce cas, si l'on a ajouté à la dissolution de l'oxyde de chrome ou de la combinaison qui en contient, une quantité d'hydrate de potasse assez grande pour que la totalité de l'oxyde de chrome soit dissoute, ou bien si l'oxyde de chrome a été complètement précipité par l'ébullition.

Même lorsque l'oxyde de chrome, ou la combinaison qui en contient, a été calciné, et n'est, par suite, pas soluble dans les acides, on peut, en la maintenant en suspension dans l'hydrate de potasse et en y faisant passer ensuite du gaz chlore, transformer l'oxyde de chrome en acide chromique qui, se combinant avec la potasse, donne du chromate de potasse. Mais la transformation de l'oxyde de chrome en acide chromique ne s'opère, dans ce cas, que d'une manière très incomplète.

Les combinaisons de l'oxyde de chrome qui contiennent en même temps d'autres oxydes peuvent également être décomposées, lorsqu'elles sont solides, par la fusion avec un mélange de carbonate et de nitrate (ou de chlorate) de potasse, et lorsqu'elles sont en dissolution, par l'oxydation au moyen du gaz chlore. La décomposition qui se produit par la fusion de la combinaison avec les sels indiqués est d'autant plus complète, que la combinaison est en poudre plus fine, et que la température à laquelle on a effectué la fusion du mélange est plus élevée.

On a quelquefois proposé de séparer l'oxyde de chrome au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, dans laquelle il est soluble à la température ordinaire, des autres oxydes qui y sont insolubles; mais ce mode de séparation doit être rejeté : en effet, il donne souvent des résultats qui ne sont même pas approximatifs. Beaucoup d'oxydes, comme le sesquioxyde de fer, l'oxyde de cobalt, l'oxyde de nickel, etc., peuvent rester en disso-

lution dans une dissolution d'hydrate de potasse à la température ordinaire, en même temps qu'une grande quantité de chrome, et être précipités avec cet oxyde par l'ébullition.

La combinaison du sesquioxyde de chrome et du protoxyde de fer que l'on rencontre dans la nature, et que l'on désigne sous le nom de *fer chromé* (*Chromeisenstein*), est très difficile à décomposer; bien qu'elle soit en poudre excessivement fine, elle peut à peine être décomposée par la fusion avec un carbonate alcalin. Même lorsqu'on fait fondre le fer chromé avec un mélange de carbonate et d'hydrate ou de nitrate de potasse, il faut maintenir le tout pendant longtemps en fusion avant de pouvoir être sûr qu'une quantité très considérable de cette combinaison est décomposée. Après la fusion, on traite la masse par l'eau qui dissout, d'une part, le chromate de potasse qui s'est produit, et d'autre part, l'excès de carbonate et d'hydrate de potasse, ainsi que le nitrate de potasse qui n'a pas été décomposé, et le nitrite qui s'est produit par la décomposition d'une portion du nitrate. On recueille sur un filtre le sesquioxyde de fer qui est resté insoluble; on le lave avec soin et on le dissout dans l'acide chlorhydrique; il contient ordinairement encore, même lorsqu'on a maintenu le tout en fusion pendant très longtemps, une certaine quantité de fer chromé non décomposé, qui reste comme résidu insoluble après le traitement par l'acide chlorhydrique. On filtre et on sépare ainsi de la dissolution de sesquioxyde de fer la portion de la combinaison qui n'a pas été décomposée; on détermine le poids de cette dernière, et on le retranche du poids de la quantité totale de la combinaison à analyser; on peut aussi la soumettre de nouveau à la fusion avec un mélange de carbonate et de nitrate de potasse, et traiter la masse fondue conformément à ce que l'on vient d'indiquer. Dans la dissolution chlorhydrique, on précipite le sesquioxyde de fer au moyen de l'ammoniaque, et on en détermine la quantité. D'autre part, on neutralise par l'acide nitrique la dissolution alcaline dans laquelle le chromate de potasse est dissous, et on en précipite ensuite l'acide chromique par le nitrate de protoxyde de mercure, ou bien on y réduit l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome et on précipite ce dernier par l'ammoniaque.

Le fer chromé contient très fréquemment, et même presque toujours, de l'alumine; on la retrouve alors dans la dissolution de chromate de potasse lorsque, pour opérer la fusion de la combinaison, on a employé du carbonate et de l'hydrate de potasse. On sépare dans la dissolution l'alumine de l'acide chromique par la méthode qui sera indiquée plus loin. Si l'on a décomposé la combinaison par la fusion avec du carbonate et du nitrate de potasse, l'alumine peut aussi être contenue en partie avec l'oxyde de fer dans le résidu insoluble dans l'eau. Ce résidu peut en outre contenir la magnésie lorsqu'il s'en trouve dans le fer chromé.

Si le fer chromé contient du manganèse, ce manganèse est, après la décomposition de la masse, transformé en acide manganique. La dissolution de chromate de potasse contient donc alors un peu de manganate de

potasse. Lorsqu'on ajoute à cette dissolution une petite quantité d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque, et lorsqu'on chauffe le tout, cet acide manganique se transforme en sesquioxyde de manganèse et se sépare. Il se trouve donc, avec le sesquioxyde de fer, dans le résidu insoluble dans l'eau : ce résidu, qui contient, outre le sesquioxyde de fer, de l'alumine, de la magnésie et du sesquioxyde de manganèse, peut être traité par les méthodes qui ont été indiquées précédemment, et au moyen desquelles on peut déterminer les quantités respectives de chacun de ces oxydes.

Le fer chromé peut, lorsqu'il est en poudre fine, être complètement décomposé par la fusion avec le bisulfate de potasse dans un creuset de platine. La décomposition de ce composé par la fusion avec le bisulfate de potasse est même plus complète que par la fusion avec le nitrate et le carbonate de potasse ; mais lorsqu'on traite ensuite par l'eau la masse fondue, le sesquioxyde de chrome reste comme résidu, sous forme de combinaison avec l'acide sulfurique et la potasse, à un état tel qu'il est insoluble non-seulement dans l'eau, mais aussi dans les acides et dans les dissolutions alcalines (ANALYSE QUALITATIVE, page 364). En outre, la combinaison contient encore du sesquioxyde de fer. On doit la faire fondre avec un mélange de nitrate et de carbonate alcalins, qui en opère facilement la décomposition. Après avoir laissé refroidir la masse résultant de la fusion de la combinaison avec du bisulfate de potasse, il suffit d'y ajouter une quantité d'un mélange de nitrate et de carbonate de potasse à peu près égale à la quantité de bisulfate de potasse que l'on avait ajoutée, et de faire fondre le tout avec précaution dans le creuset de platine spacieux. Si on traite par l'eau la masse fondue, il se dissout du chromate de potasse et une petite quantité d'alumine, tandis qu'il reste dans le résidu insoluble du sesquioxyde de fer avec de l'alumine, de la magnésie et même du sesquioxyde de manganèse, si l'on a eu soin de faire chauffer avec un peu d'ammoniaque. Cette méthode présente, par rapport à la fusion directe du fer chromé avec un mélange de nitrate et de carbonate de potasse, l'avantage que le fer chromé peut être complètement décomposé par une seule fusion avec le bisulfate de potasse, pourvu que l'on ait eu soin de le réduire en poudre aussi fine que possible, tandis que cela n'a pas lieu par l'autre mode de traitement.

On peut aussi, d'après *Abich*, décomposer complètement le fer chromé en le calcinant au rouge blanc, dans un creuset de platine, avec une quantité quadruple de carbonate de baryte.

Lorsqu'on calcine le fer chromé préalablement réduit en poudre fine, dans un courant de gaz hydrogène, à une température à laquelle les oxydes du fer puissent être réduits à l'état métallique, il n'est pas décomposé, et le protoxyde de fer qu'il contient n'est pas réduit. *Rivot* nous a cependant appris que ce minéral peut être décomposé lorsque, après l'avoir réduit en poudre aussi fine que possible, on le met dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube de porcelaine, et lorsqu'on le maintient ensuite

au rouge pendant quatre heures dans un courant de gaz hydrogène; tout le protoxyde de fer est alors réduit à l'état de fer métallique. La perte de poids indique la quantité d'oxygène qui était combinée avec le fer. La masse qui a été traitée ainsi par le gaz hydrogène, est maintenue pendant vingt-quatre heures en digestion avec de l'acide nitrique à une température peu élevée. L'acide nitrique dissout le fer réduit (ainsi qu'une partie de la chaux lorsque le fer chromé en contenait des traces); mais il est tout à fait sans action sur le sesquioxyde de chrome et sur l'alumine (ainsi que sur l'acide silicique et sur la plus grande partie de la chaux qui pouvaient exister dans le minéral). On précipite le sesquioxyde de fer de la dissolution nitrique, et on rend le sesquioxyde de chrome soluble de la manière indiquée précédemment.

Si c'est l'acide chromique qui est combiné avec les oxydes indiqués, on fait fondre la combinaison avec un carbonate alcalin. Si l'on traite ensuite par l'eau la masse fondue, les oxydes restent insolubles, tandis que le chromate alcalin et l'excès de carbonate alcalin se dissolvent.

Séparation de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique de l'alumine.

On sépare souvent l'alumine de l'oxyde de chrome au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse qui dissout l'alumine, tandis que l'oxyde de chrome reste insoluble, pourvu que l'on ait soin de faire bouillir. Il est nécessaire de faire bouillir les deux substances avec la dissolution de potasse jusqu'à ce que l'oxyde de chrome, qui se dissout à la température ordinaire, dans un excès de potasse, se soit complètement précipité de nouveau, ce que l'on peut reconnaître à ce que la dissolution, qui était d'abord verte, devient incolore lorsque l'oxyde de chrome s'est séparé. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'oxyde de chrome, on obtient l'alumine en sursaturant la dissolution par l'acide chlorhydrique, et en précipitant l'alumine par le carbonate d'ammoniaque ou le sulfure d'ammonium. — L'hydrate d'oxyde de chrome, que l'on doit avoir soin de bien laver, ne contient plus, après le lavage, aucune trace de potasse, ou n'en contient qu'une trace impondérable; mais l'ébullition prolongée à laquelle on a soumis la substance à analyser en présence de la dissolution de potasse, a pour inconvénient d'oxyder une petite quantité de l'oxyde de chrome, et de la transformer en acide chromique que l'on retrouve dans l'eau de lavage. Si, dans la dissolution préalablement rendue acide, on précipite l'alumine au moyen du carbonate d'ammoniaque, on retrouve la petite quantité d'acide chromique dans la liqueur filtrée.

L'oxyde de chrome peut être obtenu ainsi suffisamment exempt de potasse, mais il contient encore de l'alumine; on ne doit donc pas employer cette méthode, si l'on ne veut pas avoir soin de faire bouillir plusieurs fois l'oxyde de chrome avec la dissolution de potasse, conformément à ce qui a été indiqué page 448 pour la séparation de l'alumine et du sesquioxyde de fer. Il vaut donc bien mieux faire fondre avec précau-

tion la combinaison avec un mélange de carbonate et de nitrate de potasse, et transformer ainsi par oxydation le sesquioxyde de chrome en acide chromique qui peut être facilement séparé avec certitude de l'alumine. On traite par l'eau la masse fondue, et on sursature par l'acide nitrique. La portion de la masse fondue qui ne se dissout pas dans l'eau, se dissout dans l'acide nitrique.

Si l'acide chromique et l'alumine se trouvent ensemble en dissolution dans une liqueur acide, on opère la séparation au moyen d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque. L'alumine précipitée, après avoir été complètement lavée, ne contient aucune trace d'acide chromique. Lorsqu'on a ajouté une trop grande quantité de carbonate d'ammoniaque, il peut se dissoudre une petite quantité d'alumine qui se sépare lorsqu'on fait chauffer la liqueur.

Mais lorsqu'on oxyde la combinaison d'oxyde de chrome et d'alumine par la fusion avec du nitrate et du carbonate de potasse, lorsqu'on traite la masse fondue par l'eau et par l'acide nitrique, et lorsqu'on précipite dans la dissolution l'alumine par le carbonate d'ammoniaque, cette alumine contient une petite quantité d'oxyde de chrome par les motifs qui ont été indiqués page 515; après qu'elle a été calcinée, elle est colorée en vert. Pour opérer la séparation complète de l'alumine et de l'oxyde de chrome, on doit, après avoir traité par l'eau la masse résultant de la fusion de la combinaison avec le carbonate et le nitrate de potasse, ajouter une quantité assez considérable de chlorate de potasse; on sursature ensuite par l'acide chlorhydrique, de manière qu'il n'y en ait qu'un léger excès, et on évapore le tout jusqu'à consistance un peu épaisse, en ayant soin d'ajouter de temps en temps de petites quantités de chlorate de potasse, de manière qu'il y en ait toujours un excès pour opérer la décomposition de l'acide chlorhydrique. On dissout de nouveau le tout dans l'eau, et on précipite l'alumine par l'ammoniaque. L'alumine est alors complètement exempte d'oxyde de chrome. Dans la liqueur filtrée, on détermine l'acide chromique (Dexter).

Il est indispensable qu'il n'y ait qu'un excès très peu considérable d'acide chlorhydrique dans la dissolution en présence du chlorate de potasse. En effet, si on ajoute une plus grande quantité d'acide chlorhydrique, il peut arriver que l'acide chromique soit réduit. Par suite, le meilleur moyen de déterminer l'acide chromique dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'alumine, est de sursaturer cette liqueur au moyen d'une quantité d'acide chlorhydrique qui soit assez forte, et de réduire l'acide chromique à l'état d'oxyde de chrome par l'action de la chaleur. Si l'on favorise la réduction en ajoutant une petite quantité d'alcool, et s'il y a en même temps une grande quantité de chlorate de potasse, on doit opérer avec précaution pour éviter qu'il se produise une explosion.

L'oxydation de la combinaison d'oxyde de chrome et d'alumine par la fusion avec le chlorate et le carbonate de potasse ne donne pas des résultats exacts : en effet, cette combinaison oppose un peu de résistance à

l'action oxydante du chlorate de potasse, bien que l'oxyde de chrome, lorsqu'il est seul, et même ses autres combinaisons, puissent être complètement oxydés par cette méthode.

Séparation de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique de la magnésie.

On sépare l'oxyde de chrome de la magnésie en mélangeant la substance qui les contient tous deux, avec un excès de carbonate de potasse additionné de nitrate de potasse, et en faisant fondre le tout. Si l'on traite ensuite par l'eau la masse fondue, le chromate de potasse se dissout, tandis que la magnésie reste insoluble.

Ce mode de séparation doit surtout être employé pour les combinaisons solides qui se dissolvent difficilement dans les acides; mais si l'oxyde de chrome et la magnésie se trouvent ensemble dans une dissolution, on peut les séparer au moyen du carbonate de baryte qui précipite l'oxyde de chrome à la température ordinaire, mais qui ne précipite pas la magnésie.

Lorsque l'acide chromique se trouve à l'état de combinaison avec la magnésie dans une dissolution qui est neutre ou que l'on a préalablement neutralisée, on peut séparer l'acide chromique au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure qui précipite l'acide chromique, tandis que la magnésie reste dissoute. Cette méthode est meilleure que celle qui consisterait à précipiter d'abord la magnésie par le carbonate de potasse ou le phosphate de soude avec addition d'ammoniaque, et à séparer ensuite l'acide chromique.

Séparation de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique de la chaux, de la strontiane et de la baryte.

Si, dans une dissolution acide, l'oxyde de chrome se trouve avec les oxydes indiqués, on peut séparer cet oxyde de chrome, comme le sesquioxyle de fer, au moyen de l'ammoniaque. On doit avoir soin d'éviter le contact de l'air, parce que, sans cela, une petite portion des oxydes alcalino-terreux pourrait se transformer en carbonates et se mélanger avec l'oxyde de chrome précipité. On peut du reste se préserver de toute formation de carbonate, si, après avoir ajouté l'ammoniaque, on fait bouillir le tout jusqu'à volatilisation de l'ammoniaque libre, conformément à ce qui a été indiqué page 153 pour la précipitation du sesquioxyle de fer. L'oxyde de chrome précipité est alors exempt de tout mélange d'oxyde alcalino-terreux.

La baryte peut être séparée de l'oxyde de chrome, au moyen de l'acide sulfurique, bien mieux qu'au moyen de l'ammoniaque. La chaux, lorsqu'elle se trouve dans une dissolution en présence d'une très petite quantité d'oxyde de chrome, peut en être séparée en ajoutant de l'acide sulfurique à la dissolution, et en additionnant le tout d'alcool : la chaux se sépare ainsi à l'état de sulfate de chaux, tandis que l'oxyde de chrome se

dissout sous forme de sulfate d'oxyde de chrome. Cependant, lorsqu'on décompose, au moyen de l'acide sulfurique, une combinaison d'oxyde de chrome et de chaux, on doit se garder de chauffer trop fortement la masse ou de chasser complètement l'excès d'acide sulfurique, parce que le sulfate de chrome deviendrait ainsi insoluble non-seulement dans l'alcool, mais aussi dans l'eau. — Lorsque, dans une dissolution neutre, il y a de l'oxyde de chrome, on ne peut pas en précipiter complètement la chaux au moyen de la dissolution d'un oxalate neutre (ANALYSE QUALITATIVE, page 363).

Si, au contraire, la chaux se trouve dans une combinaison en présence d'une grande quantité d'oxyde de chrome, il vaut bien mieux faire fondre la combinaison avec le triple de son poids d'un mélange de carbonate et de nitrate de potasse. On traite la masse fondue par l'eau qui dissout le carbonate de potasse, tandis que la chaux reste insoluble à l'état de carbonate. Après avoir neutralisé la dissolution par l'acide nitrique, on peut y précipiter l'acide chromique à l'état de chromate de protoxyde de mercure, ou le réduire à l'état de sesquioxyde de chrome et précipiter ce dernier par l'ammoniaque.

On pourrait séparer dans une dissolution l'oxyde de chrome de la strontiane, comme de la baryte, au moyen de l'acide sulfurique; mais cette séparation peut être effectuée bien mieux par la même méthode que la séparation de la chaux et de l'oxyde de chrome.

Pour opérer l'analyse d'une combinaison d'acide chromique et de l'une des bases indiquées, la méthode la plus convenable est de faire bouillir, avec une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, la combinaison préalablement réduite en poudre fine. Il suffit de faire bouillir une seule fois le chromate de chaux et le chromate de strontiane avec la dissolution de carbonate de potasse ou de soude, pour effectuer la décomposition complète de ces chromates. La chaux et la strontiane restent comme résidu à l'état de carbonates de chaux et de strontiane insolubles, et la liqueur filtrée contient l'acide chromique à l'état de chromate alcalin, et en outre l'excès de carbonate alcalin; on sursature cette dissolution par l'acide nitrique, et on y précipite ensuite l'acide chromique à l'état de chromate de protoxyde de mercure.

Si c'est le chromate de baryte dont on doit effectuer la décomposition, il faut, après l'avoir fait bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse, séparer par décantation la liqueur du résidu insoluble, et faire bouillir ce résidu avec une nouvelle quantité de dissolution de carbonate de potasse. En soumettant ainsi le chromate de baryte à deux traitements successifs par une dissolution de carbonate alcalin, on en effectue la décomposition complète; il s'est produit, d'une part, du carbonate de baryte qui reste insoluble, et, d'autre part, du chromate alcalin qui est dissous dans la liqueur qui surnage le carbonate de baryte.

Lorsqu'on veut opérer la décomposition du chromate de baryte, un second traitement par le carbonate de potasse est nécessaire, parce que la présence du chromate de potasse, lorsque, dans le premier traitement, il

s'en est formé une certaine quantité, peut empêcher la décomposition complète du chromate de baryte par le carbonate de potasse, bien qu'il reste une certaine quantité de ce dernier dans la liqueur. Les dissolutions de carbonates alcalins qui contiennent une certaine quantité de chromate alcalin, sont donc tout à fait sans action sur le chromate de baryte. En outre, le carbonate de baryte peut, en réagissant même à la température ordinaire sur une dissolution de chromate neutre de potasse, donner naissance à du chromate de baryte.

La décomposition du chromate de baryte par le carbonate de potasse en dissolution s'opère même à la température ordinaire; mais elle est alors bien plus lente, et ne peut avoir lieu qu'en traitant plusieurs fois successivement le chromate de baryte par une nouvelle quantité de carbonate de potasse, et en ayant soin de bien décantier chaque fois la liqueur.

Par la fusion du chromate de baryte avec le carbonate de potasse, il ne s'opère qu'une décomposition bien moins complète que celle qui a lieu par l'ébullition avec une dissolution de carbonate de potasse.

L'analyse des combinaisons de l'acide chromique avec les oxydes alcalino-terreux, et notamment avec la baryte, peut très bien être effectuée en mélangeant avec environ cinq fois son poids de chlorure d'ammonium la combinaison préalablement réduite en poudre fine, et en calcinant le mélange dans un creuset de porcelaine jusqu'à volatilisation du chlorure d'ammonium. L'acide chromique est ainsi transformé en sesquioxyde de chrome, tandis que l'oxyde alcalino-terreux, avec lequel il était combiné, est transformé en chlorure. Une seule calcination avec le chlorure d'ammonium suffit pour opérer la décomposition complète du chromate alcalino-terreux; on doit cependant calciner le résidu de la première calcination avec une nouvelle quantité de chlorure d'ammonium, afin de s'assurer si le poids du creuset ne change plus. Dans la décomposition du chromate de baryte par le chlorure d'ammonium, 100 parties en poids de chromate de baryte subissent un accroissement de 12,8, et on peut considérer un chromate de baryte comme pur et d'une composition convenable lorsque, calciné avec du chlorure d'ammonium, il subit l'accroissement de poids indiqué. On peut du reste vérifier la composition de la masse calcinée en la traitant par l'eau qui dissout le chlorure de baryum, dans lequel on peut déterminer la proportion de baryum en le précipitant à l'état de sulfate de baryte au moyen de l'acide sulfurique, et qui laisse comme résidu insoluble l'oxyde de chrome dont on peut déterminer le poids après en avoir opéré le lavage. — Les résultats que l'on obtient par cette méthode sont très exacts.

On peut aussi décomposer le chromate de baryte en le traitant par l'acide chlorhydrique et l'alcool, après l'avoir préalablement réduit en poudre fine: l'acide chromique se transforme ainsi en sesquioxyde de chrome, qui reste, ainsi que la baryte, dissous dans l'acide chlorhydrique. Dans cette dissolution, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, et on sépare ensuite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. On peut aussi employer

cette méthode pour l'analyse des combinaisons de l'acide chromique avec la strontiane et avec la chaux, pourvu que l'on ait soin, surtout pour les combinaisons de l'acide chromique et de la chaux, d'augmenter la quantité d'alcool suffisamment pour que, après l'addition de l'acide sulfurique, les sulfates alcalino-terreux restent insolubles.

Cette méthode doit surtout être employée lorsque l'acide chromique et les oxydes alcalino-terreux se trouvent en même temps dans une dissolution acide.

Si les chromates alcalino-terreux existent dans une substance à l'état de mélange ou de combinaison avec des sulfates alcalino-terreux, et si on traite la combinaison par l'acide chlorhydrique et l'alcool conformément à ce qui vient d'être indiqué, les sulfates alcalino-terreux restent insolubles dans la liqueur alcoolique.

Séparation de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique des oxydes alcalins.

On sépare l'oxyde de chrome des oxydes alcalins, de la même manière que l'oxyde de fer, au moyen de l'ammoniaque. — La meilleure manière d'analyser les combinaisons de l'acide chromique avec les oxydes alcalins est de traiter leur dissolution aqueuse concentrée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, et d'y transformer ainsi l'acide chromique en oxyde de chrome ; on chasse de la dissolution l'alcool par évaporation, et on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. Dans la liqueur filtrée, on détermine ensuite les oxydes alcalins à l'état de chlorures.

On peut aussi, surtout dans des dissolutions très étendues, séparer l'acide chromique des oxydes alcalins par une autre méthode. On ajoute à la dissolution neutre une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, et on précipite ainsi l'acide chromique. On lave le précipité avec une dissolution étendue de nitrate de protoxyde de mercure. Dans la liqueur filtrée, on détermine les oxydes alcalins, en se conformant aux indications qui ont été données page 488 pour la séparation de l'acide tungstique et des oxydes alcalins. — Si la dissolution à analyser est alcaline, on doit d'abord la neutraliser par l'acide nitrique.

Les combinaisons solides de l'acide chromique avec les oxydes alcalins peuvent être décomposées, au moyen du chlorure d'ammonium, d'une manière analogue à ce qui a été indiqué pour le chromate de baryte page 523. Après avoir réduit la combinaison en poudre, on la mélange avec du chlorure d'ammonium, et on calcine avec soin le mélange dans un creuset de porcelaine. On calcine ensuite le résidu de cette première calcination avec une nouvelle quantité de chlorure d'ammonium, pour voir si le poids de la masse calcinée ne se modifie plus. De l'excès du poids de la masse calcinée, on peut déduire la composition du chromate alcalin. On peut du reste traiter par l'eau la masse calcinée ; l'oxyde de chrome reste insoluble, tandis que les oxydes alcalins se dissolvent sous forme de chlorures.

Détermination des quantités respectives d'oxyde de chrome et d'acide chromique lorsqu'ils se trouvent ensemble.

Lorsque l'acide chromique et l'oxyde de chrome se trouvent ensemble dans une même dissolution, on peut, suivant *Maus*, les séparer en ajoutant à la liqueur une dissolution d'acétate de plomb : l'acide chromique se précipite ainsi à l'état de chromate de plomb, tandis que l'oxyde de chrome et l'excès d'acétate de plomb restent dissous. Il faut cependant avoir soin que la liqueur ne contienne pas assez d'acide libre pour qu'une petite quantité de chromate de plomb reste dissoute. Mais il peut sans inconvénient exister dans la dissolution un excès d'acide acétique : en effet, le chromate de plomb y est insoluble.

Dans une dissolution brune qui contient de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, on peut précipiter l'acide chromique à l'état de chromate de protoxyde de mercure au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure. Si la dissolution contient une forte proportion d'acide libre, on doit, avant d'ajouter le nitrate de protoxyde de mercure, neutraliser la liqueur aussi approximativement que possible en la saturant au moyen d'une dissolution d'un oxyde alcalin fixe à l'état d'hydrate ou à l'état de carbonate (on ne doit pas, pour cette saturation, se servir d'ammoniaque). Si, d'autre part, la dissolution contient de l'oxyde alcalin à l'état libre, on doit commencer par neutraliser l'oxyde alcalin libre au moyen de l'acide nitrique. Dans les deux cas, on doit du reste avoir soin qu'il ne se produise pas de précipité brun et que la liqueur reste claire. Si la dissolution contient de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, il se précipite avec le chromate de protoxyde de mercure du sulfate de protoxyde de mercure ou du protochlorure de mercure; mais si l'on calcine le tout au rouge intense, il reste comme résidu de l'oxyde de chrome à l'état pur. Cette méthode ne doit toutefois pas être employée lorsqu'il y a de très grandes quantités de ces acides, et notamment d'acide chlorhydrique.—Dans la liqueur filtrée, on peut d'abord séparer le protoxyde de mercure au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de mercure, ou au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état de protochlorure de mercure; on précipite ensuite l'oxyde de chrome au moyen de l'ammoniaque. On peut aussi précipiter immédiatement l'oxyde de chrome par l'ammoniaque; mais l'oxyde de chrome ainsi précipité doit alors être calciné fortement pour être exempt de tout mélange de combinaison mercurielle.

Cependant cette méthode peut donner des résultats qui ne soient pas très exacts, parce que le nitrate de protoxyde de mercure peut précipiter, en même temps que l'acide chromique, de petites quantités de sesquioxyde de chrome, conformément à ce qui a été indiqué page 516.

Si la combinaison à analyser qui contient en même temps de l'acide chromique et de l'oxyde de chrome, est solide, mais n'a pas été calcinée, on peut la faire digérer avec de l'acétate de plomb, auquel on a ajouté

une petite quantité d'acide acétique libre. L'oxyde de chrome reste dissous, tandis que le chromate de plomb reste insoluble. Dans la dissolution de l'oxyde de chrome, on sépare l'excès d'oxyde de plomb au moyen du gaz hydrogène sulfuré, et on précipite ensuite l'oxyde de chrome. Il est bon de décomposer aussi le chromate de plomb pour déterminer la quantité d'acide chromique qu'il contient. Cette décomposition peut être très bien opérée au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'alcool; on sépare le chlorure de plomb formé, et on détermine dans la liqueur filtrée la quantité d'oxyde de chrome pour en déduire la quantité d'acide chromique.

Une méthode par laquelle on peut déterminer plus facilement les quantités respectives d'oxyde de chrome et d'acide chromique, lorsqu'ils se trouvent ensemble, est celle qui a été indiquée par *Vohl*. On détermine d'abord la quantité d'acide carbonique que le sel donne lorsqu'on le décompose, au moyen d'un oxalate, par la méthode indiquée précédemment, et on en déduit la quantité d'acide chromique. On traite ensuite la dissolution comme on traiterait la dissolution d'un sel de sesquioxyde de chrome; on en précipite la totalité du chrome à l'état de sesquioxyde de chrome au moyen de l'ammoniaque, et on retranche de la quantité totale de l'oxyde de chrome la quantité d'oxyde de chrome, correspondante à l'acide chromique, que l'on a déduite de la quantité d'acide carbonique produit. Il est cependant très convenable de déterminer d'abord, dans une combinaison qui contient de l'acide chromique et de l'oxyde de chrome, la totalité du chrome à l'état d'oxyde de chrome en réduisant l'acide chromique à l'état d'oxyde de chrome, et en précipitant tout l'oxyde au moyen de l'ammoniaque ou du sulfure d'ammonium. On peut ensuite, dans une autre quantité de la combinaison, déterminer l'acide chromique par la méthode volumétrique, en traitant par l'acide chlorhydrique, et en produisant ainsi un dégagement de chlore dont on opère la détermination.

XLVI. — ARSENIC.

DOSAGE DE L'ARSENIC, DE L'ACIDE ARSÉNIEUX ET DE L'ACIDE ARSÉNIQUE.

La détermination de l'arsenic, de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique peut être opérée de différentes manières, suivant les substances en présence desquelles ils se trouvent.

Si, outre l'acide arsénique, une liqueur ne contient que de l'acide nitrique et ne contient aucune substance fixe, on y ajoute un poids exactement déterminé d'oxyde de plomb pur récemment calciné, on évapore la dissolution jusqu'à siccité dans une capsule de platine ou de porcelaine,

et on calcine avec précaution le résidu dans un petit creuset de porcelaine taré. On obtient la quantité d'acide arsénique en retranchant le poids de l'oxyde de plomb employé du poids de la masse calcinée; mais il est nécessaire ici que la dissolution ne contienne, outre l'acide arsénique, aucun autre acide qui forme avec l'oxyde de plomb un sel fixe. On doit observer en outre que, dans ce mode d'analyse, la présence de l'ammoniaque est nuisible.

La quantité d'oxyde de plomb que l'on doit employer dépend naturellement de la quantité d'acide arsénique que contient la combinaison. Il est bon d'employer environ cinq à six fois autant d'oxyde de plomb que l'on suppose d'acide arsénique dans la liqueur à analyser. Un plus grand excès d'oxyde de plomb ne peut présenter de l'inconvénient qu'en ce qu'il augmente inutilement la quantité de la substance à peser, en sorte que la pesée ne peut plus ensuite être opérée qu'avec quelque difficulté. — Le meilleur moyen d'obtenir l'oxyde de plomb entièrement pur, tel qu'il convient pour cette analyse, est de le préparer par la calcination du nitrate de plomb pur.

Si la liqueur contient de l'acide arsénieux, on y ajoute de l'acide nitrique, puis un poids déterminé d'oxyde de plomb; on évapore ensuite le tout et on calcine le résidu, qui est formé d'acide arsénique et d'oxyde de plomb. De la quantité d'acide arsénique, on déduit celle de l'acide arsénieux. Par la calcination de l'acide arsénieux avec le nitrate de plomb produit, l'acide arsénieux est complètement transformé en acide arsénique. Lorsque l'acide arsénieux est à l'état solide, on peut aussi en déterminer la quantité en le traitant, dans une capsule de platine ou de porcelaine, par l'acide nitrique concentré. L'acide arsénieux, surtout lorsqu'il est en poudre, se dissout complètement dans l'acide nitrique concentré avec l'aide d'une faible élévation de température, en se transformant en acide arsénique; on ajoute ensuite à la dissolution une quantité convenable d'oxyde de plomb; on évapore le tout jusqu'à siccité; on calcine la masse desséchée, puis on pèse le résidu de la calcination.

Si, en opérant de la même manière, on veut déterminer l'arsenic métallique à l'état d'arséniate de plomb, on doit, après avoir réduit l'arsenic en poudre, le traiter dans une capsule de porcelaine par de l'acide nitrique d'une pesanteur spécifique de 1,2, et laisser digérer pendant quelque temps. Lorsque la digestion a duré pendant un temps suffisant, on transporte le tout dans un creuset de porcelaine qui ne soit pas trop petit; on ajoute de l'oxyde de plomb; on évapore au bain-marie jusqu'à siccité, puis on expose le creuset sur un bain de sable à une température assez élevée pour que le nitrate de plomb commence à se décomposer; on chauffe ensuite le creuset au-dessus d'une lampe jusqu'à décomposition complète du nitrate de plomb.

Dans la méthode de détermination de l'arsenic que nous venons d'indiquer, on doit avoir soin de ne chauffer le résidu de la dessiccation jusqu'au rouge qu'avec beaucoup de précaution et graduellement. Si, en effet,

on portait brusquement ce résidu jusqu'à la température rouge, le nitrate de plomb pourrait décrépiter fortement, ce qui occasionnerait une perte. En observant les précautions indiquées, on obtient du reste des résultats très exacts, et, lorsque cela est possible, on doit toujours employer cette méthode de préférence pour opérer la détermination de l'arsenic.

Si une dissolution dans laquelle on veut doser l'acide arsénique ou l'acide arsénieux, contient de l'acide chlorhydrique, on ne peut pas y déterminer la quantité de ces acides, au moyen de l'oxyde de plomb, de la manière que nous venons d'indiquer. Dans ce cas, et généralement lorsque la liqueur contient d'autres substances qui ne permettent pas d'effectuer l'analyse au moyen de l'oxyde de plomb, on opère maintenant la détermination de l'acide arsénique en le précipitant à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien par la méthode que *Levol* a proposée le premier. Un long emploi de cette méthode a maintenant démontré que l'on détermine ainsi la quantité d'arsenic plus sûrement que par les autres méthodes en usage (à l'exception cependant du dosage à l'état d'arséniate de plomb dans les cas indiqués précédemment).

Lorsque la combinaison ou la liqueur à analyser contient de l'acide arsénieux, on doit d'abord transformer cet acide en acide arsénique. Même lorsque la dissolution est très étendue, la transformation s'opère très bien en ajoutant à cette dissolution de l'acide chlorhydrique (si elle ne contient pas déjà de l'acide chlorhydrique libre), et en y projetant peu à peu de petites quantités de chlorate de potasse. On chauffe le tout dans un ballon, ou même dans une capsule : en effet, on n'a pas à craindre qu'il se volatilise de l'arsenic à l'état de chlorure d'arsenic (ANALYSE QUALITATIVE, page 380). Même lorsque la dissolution est très étendue, l'acide arsénieux a été transformé en acide arsénique, pourvu que cette dissolution présente une odeur de chlore bien nette. Au lieu d'employer l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse, on peut aussi chauffer la liqueur après y avoir ajouté de l'eau régale ; mais, dans les liqueurs très étendues, l'oxydation de l'acide arsénieux se produit ainsi plus difficilement qu'au moyen du chlorate de potasse. Une dissolution d'acide arsénieux qui ne contient que de l'acide chlorhydrique, et qui ne contient pas en même temps du chlore libre ou de l'acide nitrique, ne doit du reste jamais être concentrée par évaporation : en effet, il pourrait se volatiliser une certaine quantité d'arsenic à l'état de chlorure d'arsenic.

La dissolution dans laquelle on veut opérer la précipitation de l'acide arsénique doit être sursaturée d'abord par l'ammoniaque, qui ne doit pas produire de précipité, ni même de trouble ; on y ajoute ensuite une dissolution de sulfate de magnésie, à laquelle on a ajouté une quantité de chlorure d'ammonium assez grande pour que l'ammoniaque ne puisse plus y déterminer la précipitation de la magnésie. On laisse le tout en contact pendant environ douze heures, en ayant soin d'agiter fréquemment, afin que le précipité puisse bien se déposer. Mais on ne chauffe pas, ou du moins on ne chauffe pas fortement, parce que, sans cela, une petite

quantité de la magnésie de l'excès de dissolution de magnésie pourrait être précipitée. On recueille le précipité sur un filtre pesé d'avance et on le lave, en ayant soin de ne pas employer, pour ce lavage, de l'eau pure, mais d'employer de l'eau à laquelle on a ajouté un quart de son volume de liqueur ammoniacale.

Le précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien se sépare également dans des dissolutions qui contiennent des sels ammoniacaux; on ne doit cependant pas augmenter inutilement la quantité des sels ammoniacaux qui existent dans la dissolution: en effet, on ne peut pas nier que, s'il existe dans la dissolution une grande quantité de sels ammoniacaux, il puisse se dissoudre une petite quantité du précipité. On doit alors, avant de filtrer, laisser reposer le tout pendant très longtemps, en ayant soin d'agiter fréquemment.

Levol a proposé de calciner l'arséniate ammoniaco-magnésien précipité: ce sel perd ainsi l'eau et l'ammoniaque qu'il contient, et se transforme en arséniate de magnésie $2\text{MgO} + \text{As}_2\text{O}_5$. Si, en effet, après avoir bien desséché le précipité, on le chauffe d'abord pendant très longtemps à une température de 100 à 200 degrés, si on élève peu à peu la température jusqu'à 300 et même 400 degrés, et si l'on maintient ensuite le sel exposé pendant plusieurs heures d'abord à cette température, puis au rouge faible, et enfin au rouge intense, on peut arriver à ce que, par cette calcination, l'arséniate ammoniaco-magnésien perde l'ammoniaque qu'il contient, sans qu'aucune trace d'arsenic se réduise et se volatilise, et à ce que, après la calcination, il reste pour résidu de l'arséniate de magnésie. On obtient précisément ainsi la quantité exacte d'arséniate de magnésie pur ($2\text{MgO} + \text{As}_2\text{O}_5$) que donne le calcul. Mais si, dès le commencement de la calcination, on chauffe fortement le précipité, une certaine quantité d'arsenic est réduite par l'ammoniaque et se volatilise, ce qui peut déterminer une perte considérable. En élevant rapidement la température jusqu'au rouge intense, on n'obtient jamais plus de 96 pour 100 de la quantité d'arsenic que le sel de magnésie contenait. Ordinairement, on n'obtient que 95 et même 93 pour 100, et si on élève la température tout de suite jusqu'au rouge intense, on obtient seulement 88 pour 100.— La calcination ne doit pas être opérée dans un creuset de platine, mais elle doit être opérée dans un creuset de porcelaine: en effet, le premier pourrait être attaqué par l'arsenic réduit.

Mais bien qu'il soit possible de transformer l'arséniate ammoniaco-magnésien en arséniate de magnésie en le calcinant avec précaution, il est cependant plus sûr et moins long de déduire la quantité d'arsenic du poids du sel non modifié. On y arrive par deux méthodes différentes. On peut, après avoir lavé le précipité, recueillir ce précipité sur un filtre pesé d'avance, et dessécher ce précipité à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. Il conserve ainsi toute son eau, et possède pour composition $2\text{MgO} + \text{N}^2\text{H}^8\text{O} + \text{As}_2\text{O}_5 + 12\text{H}^2\text{O}$. Du poids du sel que l'on obtient après la dessiccation, on peut déduire

avec certitude par le calcul la proportion d'arsenic ou d'acide arsénique. La dessiccation s'opère ainsi un peu lentement; mais on la rend plus rapide en l'opérant au-dessus de l'acide sulfurique sous le récipient d'une machine pneumatique; le sel conserve également ainsi toute son eau.

On peut aussi dessécher le sel à une température de 100 degrés; il ne conserve ainsi qu'un atome d'eau, et possède alors pour composition $2\text{MgO} + \text{N}^2\text{H}^8\text{O} + \text{As}^2\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$. On peut également déduire avec exactitude de son poids la quantité d'arsenic ou d'acide arsénique. Cette seconde méthode est plus convenable; en effet, même avec l'aide de la machine pneumatique, la dessiccation du sel ne s'opère que lentement à la température ordinaire.

En calcinant l'arséniat ammoniaco-magnésien avec du chlorure d'ammonium, on ne peut pas séparer l'acide arsénique de la magnésie de la même manière qu'on le sépare des oxydes alcalins. La séparation s'opère mieux lorsqu'on calcine pendant plusieurs heures l'arséniat ammoniaco-magnésien dans un courant de gaz hydrogène au moyen d'un appareil analogue à celui qui a été représenté page 178: l'acide arsénique est ainsi réduit à l'état d'arsenic métallique et se volatilise. Mais, en opérant ainsi, l'arsenic n'est pas complètement chassé, même après une calcination de huit heures.

Par méthode volumétrique, on ne peut pas déterminer l'acide arsénique; mais on peut déterminer l'acide arsénieux dans une dissolution alcaline. Cette détermination doit être effectuée de préférence en dissolvant la combinaison dans le bicarbonate de potasse, et en le mélangeant avec une dissolution d'iode (iode dissous dans l'iodure de potassium) qui a été titrée elle-même au moyen de l'acide arsénieux.

Dosage de l'arsenic à l'état de sulfure d'arsenic.

La méthode que l'on emploie, ou plutôt que l'on employait autrefois le plus ordinairement pour déterminer l'acide arsénieux et l'acide arsénique, est celle qui consiste à faire passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution acide. Il se précipite ainsi, dans des dissolutions acides étendues, un sulfure d'arsenic qui correspond à l'acide arsénieux lorsque ce dernier acide existait seul dans la dissolution. On continue à faire passer le gaz dans la dissolution jusqu'à ce qu'elle en soit saturée complètement; on place ensuite la dissolution dans un endroit très modérément chaud jusqu'à ce que l'odeur de l'hydrogène sulfuré soit à peu près, mais non complètement disparue. De cette manière, les dernières traces de sulfure d'arsenic qui peuvent rester dissoutes dans une liqueur saturée de gaz hydrogène sulfuré, sont complètement précipitées. Du reste, lorsque, dans une dissolution aqueuse étendue d'acide arsénieux, on veut précipiter ce gaz à l'état de sulfure d'arsenic au moyen du gaz hydrogène sulfuré, il est nécessaire d'ajouter d'abord à la liqueur de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu.

On recueille le sulfure d'arsenic précipité sur un filtre pesé d'avance, et on en opère le lavage; on le dessèche ensuite à une température de 100 degrés, et on le pèse. Lorsqu'on s'est assuré qu'il n'existe que de l'acide arsénieux dans la dissolution, on peut déduire la quantité de ce dernier du poids du sulfure d'arsenic obtenu; mais, même dans ce cas, on commettrait souvent une faute: en effet, le sulfure d'arsenic obtenu contient souvent plus de soufre que le calcul n'en indique pour sa composition normale, ce qui vient de ce qu'il est mélangé avec du soufre provenant de l'hydrogène sulfuré qui était dissous. Si, cependant, on suppose que, outre l'acide arsénieux, il existait en même temps une petite quantité d'acide arsénique, on doit déterminer d'une manière plus exacte la composition du sulfure d'arsenic. Par les motifs que nous venons d'indiquer, on doit du reste aussi faire cette analyse lorsqu'il n'y a que de l'acide arsénieux dans la liqueur.

On opère cette analyse de la manière suivante; Après avoir bien desséché le sulfure d'arsenic et l'avoir pesé, on en détache du filtre une quantité aussi grande que possible, et on la met dans un ballon ou dans un grand verre; on pèse le filtre avec le résidu qui y reste adhérent, afin de pouvoir déterminer la quantité de sulfure d'arsenic sur laquelle on opère. On verse ensuite sur ce sulfure d'arsenic de l'eau régale, ou, ce qui vaut mieux, on ajoute du chlorate de potasse, puis de l'acide chlorhydrique que l'on verse par petites quantités à la fois; on chauffe le tout, et on laisse reposer pendant quelque temps. La réaction qui se produit ainsi est très vive, même à la température ordinaire; on ne doit donc pas opérer dans des vases trop petits. L'arsenic est transformé en acide arsénique, et, d'autre part, une partie du soufre est oxydée et transformée en acide sulfurique, tandis qu'une autre partie se sépare sous forme de soufre pur. Si l'on voulait transformer la totalité du soufre en acide sulfurique, il faudrait continuer la digestion pendant longtemps, et recommencer à plusieurs reprises le traitement par l'eau régale, ou par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique. Aussitôt que, par suite, le soufre s'est aggloméré, on le recueille sur un filtre pesé d'avance et on en opère le lavage; on le dessèche ensuite avec beaucoup de précaution, puis on le pèse. On ajoute à la liqueur filtrée une dissolution de chlorure de baryum, et après avoir bien lavé le sulfate de baryte ainsi obtenu, on en déduit la quantité de soufre qui y est contenue. Lorsqu'il y a de l'acide nitrique dans la dissolution, le sulfate de baryte est très difficile à laver: c'est par cette raison qu'il vaut mieux traiter le sulfure d'arsenic par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. — Les deux quantités de soufre donnent en somme la quantité totale du soufre contenu dans la quantité de sulfure d'arsenic employée. La perte indique la quantité d'arsenic dont on déduit la quantité d'acide arsénieux.

Mais on doit avoir soin de ne pas recueillir sur un filtre le soufre qui ne s'est pas dissous, avant de l'avoir laissé digérer assez longtemps avec l'acide employé pour l'oxydation. En effet, il peut contenir encore une

petite quantité d'arsenic. On doit donc toujours, après avoir pesé le soufre qui s'est séparé, essayer ce soufre pour voir s'il contient de l'arsenic. Dans ce but, on le mélange avec six fois son poids de carbonate de soude; puis on y ajoute environ deux parties de nitrate de soude. Après avoir bien mélangé le tout, on chauffe dans un creuset d'argent jusqu'à ce que la masse devienne complètement blanche. Il est plus avantageux d'employer, au lieu de carbonate de soude, un mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse, parce qu'on peut facilement opérer dans le creuset d'argent la fusion de ce mélange. On dissout la masse dans l'eau; on la sursature par l'acide chlorhydrique; on y ajoute un excès d'ammoniaque, et on précipite à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien l'acide arsénique qui peut exister dans la dissolution. On retrouve encore de cette manière de petites quantités d'arsenic dans le soufre qui ne s'est pas dissous.

On peut du reste facilement effectuer l'oxydation du sulfure d'arsenic de telle manière qu'il s'oxyde complètement et qu'il ne se sépare, dans cette oxydation, aucune trace de soufre. Si, après avoir bien desséché le sulfure d'arsenic, on le traite par de l'eau régale concentrée ou par de l'acide chlorhydrique qui ne soit pas trop faible; si on additionne le tout de chlorate de potasse, en ayant soin de n'ajouter ce dernier que par petites portions, et si on fait digérer d'abord à la température ordinaire, puis à une température un peu plus élevée, mais cependant assez faible pour que le soufre qui s'est séparé ne soit pas amené à fusion, le sulfure d'arsenic se dissout complètement, sans qu'il se sépare aucune trace de soufre. L'oxydation s'opère bien plus facilement lorsque le sulfure d'arsenic que l'on doit analyser, a été précipité récemment et est encore humide.

Une autre méthode par laquelle on peut effectuer l'analyse du sulfure d'arsenic et que l'on emploie maintenant presque généralement, est la suivante : On oxyde le sulfure d'arsenic obtenu, sans en déterminer préalablement le poids, au moyen de l'acide chlorhydrique, avec addition de chlorate de potasse, ou bien au moyen de l'eau régale, en opérant comme il vient d'être indiqué, afin que, pendant l'oxydation, il ne se sépare aucune trace de soufre. Afin d'arriver du reste plus facilement à ce dernier résultat, on doit employer le sulfure d'arsenic à l'état humide plutôt qu'à l'état sec. Il n'est pas nécessaire de recueillir le sulfure d'arsenic sur un filtre pesé d'avance; en outre, on peut, pour opérer l'oxydation du sulfure d'arsenic, le traiter avec le filtre par les réactifs destinés à l'oxyder. On filtre la dissolution pour en séparer le papier du filtre; on sursature la dissolution par l'ammoniaque, et on précipite l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, en opérant de la manière indiquée page 528.

Si, pendant l'oxydation, il s'était séparé une petite quantité de soufre, on en effectue l'oxydation par la fusion avec du carbonate et du nitrate de potasse, conformément à ce qui a été indiqué précédemment, et on réunit la dissolution de la masse fondue à la dissolution acide obtenue antérieurement pour précipiter dans la réunion des deux liqueurs la totalité de l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

On peut aussi traiter le sulfure d'arsenic encore humide avec le filtre par une dissolution étendue d'hydrate de potasse, dans laquelle il se dissout facilement. On chauffe la dissolution, et on y fait passer du gaz chlore. Il se sépare d'abord du soufre; mais lorsqu'on a soin d'ajouter préalablement une quantité suffisante d'hydrate de potasse et de maintenir la liqueur chaude pendant qu'on y fait passer le courant de gaz chlore, le soufre est bientôt complètement oxydé. Il se forme ainsi de l'arséniate de potasse. On ajoute de l'acide chlorhydrique à la dissolution filtrée; on sursature par l'ammoniaque, et on précipite l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Lorsqu'on avait précipité dans une liqueur l'acide arsénieux à l'état de sulfure d'arsenic au moyen du gaz hydrogène sulfuré et lorsqu'on en avait déterminé le poids, on se servait autrefois d'ammoniaque pour séparer le sulfure d'arsenic de la petite quantité de soufre qui y était mélangée; le sulfure d'arsenic se dissolvait dans l'ammoniaque, tandis que le soufre restait insoluble, en sorte que l'on pouvait en déterminer la quantité. Ce procédé n'est cependant pas exact: en effet, la totalité du soufre ne reste pas insoluble; mais une portion de ce soufre se dissout dans la dissolution du sulfure d'arsenic dans l'ammoniaque.

On peut déterminer dans une dissolution l'acide arsénique de la même manière que l'acide arsénieux, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, lorsqu'on ne peut pas opérer cette séparation au moyen de l'oxyde de plomb de la manière qui a été indiquée précédemment; et c'est ce qui se présente, par exemple, lorsque la dissolution contient de l'acide chlorhydrique ou des substances fixes. L'acide arsénique est, du reste, précipité par le gaz hydrogène sulfuré bien plus lentement que l'acide arsénieux; la précipitation de l'acide arsénique par le gaz hydrogène sulfuré exige même beaucoup plus de temps que la précipitation de toute autre substance par le même réactif. En outre, il reste en dissolution, dans la liqueur qui contient du gaz hydrogène sulfuré, une quantité de sulfure d'arsenic bien plus considérable que dans la précipitation de l'acide arsénieux. Ce sulfure d'arsenic peut cependant être précipité complètement lorsqu'on fait digérer le tout pendant quelque temps à une température très peu élevée, jusqu'à ce que l'odeur du gaz hydrogène sulfuré ait presque disparu. On ne peut, du reste, pas précipiter, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, l'acide arsénique aussi facilement ni aussi complètement que l'acide arsénieux, et il est difficile de séparer de la dissolution les dernières traces d'acide arsénique au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Aucun autre oxyde n'exige, pour être précipité par le gaz hydrogène sulfuré, autant de précaution que l'acide arsénique. Même lorsqu'on croit avoir précipité complètement le sulfure d'arsenic, il est cependant nécessaire d'ajouter encore à une portion de la dissolution filtrée à peu près un volume égal d'une dissolution concentrée d'hydrogène sulfuré et de laisser reposer la liqueur, après avoir recouvert le vase, pour voir si au bout de

quelque temps il ne se produit pas encore un léger précipité de sulfure d'arsenic. Il est surtout bon de faire passer une quantité considérable de gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution d'acide arsénique pour précipiter tout l'arsenic à l'état de sulfure d'arsenic. Le précipité obtenu n'est pas un degré particulier de sulfuration de l'arsenic : mais il est un mélange de sulfure As_2S_3 avec deux atomes de soufre (ANALYSE QUALITATIVE, page 1029).

Dans la précipitation de l'acide arsénique par le gaz hydrogène sulfuré, on doit, encore bien moins que dans la précipitation de l'acide arsénieux au moyen du même réactif, déduire la quantité d'arsenic du poids du sulfure d'arsenic desséché à 100 degrés : en effet, le sulfure d'arsenic peut être mélangé avec une grande quantité de soufre provenant de la décomposition d'une certaine portion du gaz hydrogène sulfuré que l'on a été obligé de faire passer pendant si longtemps dans la liqueur. En outre, lorsque la liqueur arsenicale contient de l'eau régale ou de l'acide nitrique, ce qui arrive lorsque la combinaison arsenicale a été oxydée au moyen de ces acides, la quantité de soufre qui se sépare est encore plus grande et s'élève souvent à plusieurs centièmes. Il est donc nécessaire d'analyser le sulfure d'arsenic obtenu. On opère cette analyse de la même manière que celle du sulfure d'arsenic qui a été précipité par le gaz hydrogène sulfuré dans les dissolutions d'acide arsénieux.

La difficulté que l'on éprouve à précipiter complètement l'arsenic, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, à l'état de sulfure d'arsenic dans une liqueur qui contient de l'acide arsénique, rend utile la transformation de l'acide arsénique en acide arsénieux par le procédé de *Wöhler* : en effet, il est alors bien plus facile de précipiter complètement l'arsenic à l'état de sulfure d'arsenic. Pour transformer l'acide arsénique en acide arsénieux, on chauffe avec précaution la liqueur qui contient de l'acide arsénique, et on y ajoute peu à peu de petites quantités d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, en ayant soin de la maintenir chaude; on doit ensuite chauffer jusqu'à ce que la liqueur ne sente plus l'odeur d'acide sulfureux. On peut aussi employer de la même manière la dissolution d'un sulfite alcalin; mais, dans ce dernier cas, on doit toujours ajouter en même temps une quantité d'acide chlorhydrique assez grande pour que le sel puisse être décomposé, à moins que la liqueur arsenicale ne contienne déjà une grande quantité de cet acide. — Lorsque l'acide arsénique est ainsi transformé en acide arsénieux, on précipite ce dernier au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Au lieu d'employer l'acide sulfureux ou un sulfite alcalin, on peut aussi, pour opérer la transformation de l'acide arsénique en acide arsénieux, employer de l'hyposulfite de soude avec addition d'acide chlorhydrique. En opérant ainsi, il suffit de chauffer le tout pour qu'il se précipite du sulfure d'arsenic; on ajoute ensuite de nouveau une petite quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré pour précipiter l'acide arsénieux qui pouvait être resté dissous. On doit cependant observer que le sulfure d'arsenic qui

se précipite a pour composition As^2S^3 , et qu'il est souvent, en outre, mélangé d'une grande quantité de soufre. Ce précipité est par conséquent plus difficile que le sulfure As^2S^3 à oxyder complètement au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse.

Au lieu de faire passer un courant de gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution préalablement étendue d'eau, afin de transformer l'arsenic en sulfure et d'en déduire la quantité d'acide arsénieux ou d'acide arsénique, on peut obtenir le même résultat de la manière suivante : On sursature par l'ammoniaque la liqueur acide, et on y ajoute un excès de sulfure d'ammonium qui transforme l'arsenic en sulfure d'arsenic qui se dissout complètement et facilement dans l'excès de sulfure d'ammonium, quel que soit le degré de sulfuration auquel l'arsenic s'y trouve, soit qu'il corresponde à l'acide arsénieux, soit qu'il corresponde à l'acide arsénique. Si la dissolution était très concentrée, on l'étend d'une grande quantité d'eau, et on y ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique étendu en assez grande quantité pour qu'elle soit très faiblement acide. Il se dégage du gaz hydrogène sulfuré, et il se précipite du sulfure d'arsenic. On fait digérer la liqueur à une très faible chaleur jusqu'à ce qu'elle ne sente plus l'odeur du gaz hydrogène sulfuré, et on recueille le sulfure d'arsenic sur un filtre. Il est également nécessaire d'analyser ce sulfure d'arsenic par la méthode qui a été indiquée précédemment, parce qu'il est mélangé avec une grande quantité de soufre qui résulte de la décomposition du sulfure d'ammonium.

Cette méthode doit être préférée, dans quelques cas, aux méthodes indiquées précédemment, parce que, en l'employant, la précipitation complète de l'arsenic est plus facile à opérer, surtout lorsqu'il est à l'état d'acide arsénieux.

Lorsque, en employant cette méthode, on n'a pas soin d'étendre d'une très grande quantité d'eau la dissolution du sulfure d'arsenic dans le sulfure d'ammonium avant d'en effectuer la décomposition au moyen de l'acide chlorhydrique, ou bien lorsqu'on ajoute une trop grande quantité d'acide chlorhydrique, on n'obtient pas la totalité de l'arsenic à l'état de sulfure d'arsenic. Dans beaucoup de cas, il vaut mieux, par suite, pour décomposer la liqueur, employer de l'acide acétique, au lieu d'acide chlorhydrique.

Dans les cas où c'est l'acide arsénique qui est en dissolution dans le sulfure d'ammonium, la précipitation de l'arsenic à l'état de sulfure d'arsenic, par l'action d'un acide étendu, est plus difficile et plus lente que lorsque c'est de l'acide arsénieux dont la dissolution a été opérée de la même manière. On emploie surtout la séparation des acides de l'arsenic par la dissolution de ces acides dans le sulfure d'ammonium, et par la précipitation du sulfure d'arsenic de cette dissolution au moyen d'un acide étendu, lorsqu'on veut les séparer d'oxydes dont les sulfures ne sont pas solubles dans le sulfure d'ammonium.

Dosage de l'acide arsénieux au moyen du sesquichlorure d'or.

Si une dissolution ne contient que de l'acide arsénieux et ne contient pas d'acide arsénique, on peut en déterminer la quantité au moyen d'une dissolution d'or. La dissolution ne doit pas contenir d'acide nitrique; un excès d'acide chlorhydrique présente moins d'inconvénient. Si l'on doit faire l'analyse d'une combinaison solide qui contienne de l'acide arsénieux, on la dissout dans l'acide chlorhydrique, puis on y ajoute la dissolution d'or. On laisse reposer le tout pendant plusieurs jours. Lorsque les dissolutions sont très étendues, elles doivent être maintenues dans un endroit exposé à une chaleur très modérée. On n'a pas à vaincre, dans ce cas, les difficultés qui se présentent dans la détermination de l'acide antimonieux, dans laquelle il peut s'opérer une séparation d'acide antimonique qui devient une cause d'inexactitude dans le résultat de l'analyse (page 417). — L'or réduit se dépose lentement sur les parois du vase, et il est quelquefois difficile d'en opérer la séparation mécanique si le verre n'est pas bien poli, et si au contraire, par un usage prolongé, il est devenu un peu rugueux. On comprend que, dans cette expérience, on doit employer un excès de dissolution d'or, et que, pendant la réduction qui s'opère lentement, on doit maintenir le vase bien couvert, afin de bien préserver le tout de la poussière, qui pourrait elle-même déterminer déjà une réduction de l'or. — Après avoir filtré la liqueur pour en séparer l'or réduit, on doit conserver encore pendant quelque temps la liqueur filtrée : en effet, comme la séparation de l'or s'opère très lentement, il arrive souvent qu'il se sépare encore dans la liqueur filtrée une petite quantité d'or que l'on doit déterminer.

De la quantité d'or réduit, on déduit la quantité de l'acide arsénieux; cet acide a, du reste, été oxydé et transformé en acide arsénique. On a obtenu, par cette méthode, des résultats exacts; il est cependant probable que, si la dissolution d'or contient une très grande quantité de chlorure alcalin, les résultats doivent présenter un degré moindre d'exactitude.

Dosage des acides de l'arsenic au moyen des dissolutions de plomb.

Une méthode dont l'emploi ne mérite pas d'être recommandé autant que celui des méthodes que nous venons de décrire, est la méthode que l'on employait autrefois et que l'on emploie encore quelquefois actuellement, dans laquelle on précipite au moyen de dissolutions d'acétate ou de nitrate de plomb l'acide arsénique à l'état d'arséniate de plomb : on dessèche l'arséniate de plomb ainsi obtenu; on le calcine faiblement, sans le filtre, dans un creuset de porcelaine, puis on en détermine le poids. L'arséniate de plomb est soluble dans l'acide nitrique; on doit donc, lorsque la dissolution est acide, la neutraliser par un oxyde alcalin, ou bien ajouter

de l'acétate de soude, pour éviter qu'il reste de l'arséniate de plomb dans la dissolution; mais comme, d'autre part, l'arséniate de plomb n'est pas soluble dans l'acide acétique, on peut précipiter entièrement, au moyen d'une dissolution d'acétate de plomb, l'acide arsénique libre, même sans le neutraliser. Comme on ne peut pas cependant savoir d'une manière positive quelle est la combinaison de l'acide arsénique avec l'oxyde de plomb qui s'est précipitée, on doit déterminer, dans l'arséniate de plomb préalablement pesé, la quantité de plomb qu'il contient, ce que l'on peut effectuer facilement d'une manière que l'on expliquera plus loin (page 557).

Si la liqueur dans laquelle on veut doser l'acide arsénique contient de l'acide chlorhydrique, on ne peut pas opérer la précipitation de l'acide arsénique au moyen d'une dissolution d'oxyde de plomb. Il se forme alors des combinaisons doubles d'arséniate de plomb et de chlorure de plomb qui ne peuvent pas être décomposées, même lorsqu'on les traite par une très grande quantité d'eau.

Dosage de l'acide arsénique au moyen du fer.

Berthier a proposé une méthode qui permet de déterminer la quantité d'acide arsénique contenue dans une liqueur, non-seulement lorsqu'elle contient de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique, mais aussi lorsqu'elle contient de l'acide sulfurique et même certaines substances fixes. On dissout avec l'aide de la chaleur, dans l'acide nitrique, un poids exactement déterminé de fer métallique pur; on mélange cette dissolution de sesquioxyde de fer à la liqueur dans laquelle on veut déterminer l'acide arsénique, et on précipite le tout au moyen d'un excès d'ammoniaque. Si la quantité de sesquioxyde de fer que l'on a ajoutée est assez grande pour que cet oxyde puisse former avec l'acide arsénique un sel d'une basicité très prononcée, la totalité de l'acide arsénique est précipitée: en effet, l'arséniate basique de sesquioxyde de fer n'est pas dissous ni décomposé par l'ammoniaque. Le précipité est très mucilagineux et ne peut être lavé que difficilement; si cependant on emploie un grand excès de sesquioxyde de fer, le volume du précipité est plus grand, mais le lavage devient plus facile, ce qui résulte de ce que le précipité est alors moins mucilagineux, et laisse passer la liqueur et l'eau de lavage. Lorsque le précipité est bien lavé, on le dessèche et on le calcine. Pour cette calcination, on ne doit employer d'abord qu'une température très peu élevée: en effet, le précipité contient une petite quantité d'ammoniaque qui est ainsi chassée. Si on n'observe pas cette précaution et si on chauffe tout de suite trop fortement, une portion de l'acide arsénique peut être réduite par l'ammoniaque à l'état d'acide arsénieux et d'arsenic métallique, ce qui peut déterminer une perte que l'on ne peut du reste pas entièrement éviter, même lorsqu'on opère avec beaucoup de précaution. Lorsque la liqueur contient de l'acide sulfurique, on doit, après avoir calciné, puis pesé une première fois le précipité, le calciner une seconde fois pour s'assurer s'il

ne se produit pas ainsi une perte de poids : en effet, il serait possible que, par une calcination qui aurait duré trop peu de temps, la totalité de l'acide sulfurique n'ait pas été chassée, ce qui doit exiger d'autant plus de soin que, pour favoriser l'expulsion de l'acide sulfurique par la calcination, on ne peut pas employer le carbonate d'ammoniaque.

Lorsque le précipité a été bien calciné, on déduit de son poids la quantité d'acide arsénique contenue dans la dissolution : en effet, l'excédant de son poids sur la quantité de sesquioxyde de fer qui y est contenue, est de l'acide arsénique. Comme la quantité de fer dissous est connue, la quantité de sesquioxyde de fer contenue dans la dissolution l'est aussi ; on doit cependant observer que le fer en barres du commerce contient ordinairement une petite quantité de carbone. La proportion de carbone contenue dans le fer en barres du commerce s'élève en moyenne à un demi pour 100. On peut, par suite, admettre que 100 parties de fer ne donnent que 142,7 parties de sesquioxyde de fer, au lieu de 142,8.

On ne doit cependant pas employer cette méthode lorsque la liqueur dans laquelle on veut déterminer l'acide arsénique contient des oxydes métalliques, quoique ces oxydes ne puissent pas être précipités par un excès d'ammoniaque. Cette liqueur ne doit non plus contenir ni chaux, ni strontiane, ni baryte. En fait de substances fixes, il n'y a guère que les oxydes alcalins dont la présence n'ait pas d'inconvénient.

On doit avoir soin de ne pas ajouter à la liqueur une quantité trop petite de sesquioxyde de fer, parce que l'arséniate neutre de sesquioxyde de fer est soluble dans l'ammoniaque. Il est au contraire avantageux, ainsi que nous l'avons observé, d'ajouter un grand excès de sesquioxyde de fer. Pour deux parties d'acide arsénique que l'on suppose exister dans la liqueur, on peut employer une partie de fer.

On peut déterminer aussi, par cette méthode, la quantité d'acide arsénieux contenu dans une liqueur ; mais il faut, pour cela, commencer par transformer, au moyen de l'eau régale, l'acide arsénieux en acide arsénique.

La méthode de *Berthier* présente l'inconvénient que le mélange de l'arséniate basique de sesquioxyde de fer avec un excès de sesquioxyde de fer peut, bien que l'on opère la calcination avec beaucoup de soin, perdre de l'arsenic par cette calcination, s'il contient encore des traces d'ammoniaque et de sels ammoniacaux, et que précisément on ne peut souvent pas opérer complètement le lavage de ce mélange : en effet, les dernières eaux de lavage dissolvent souvent un peu d'arséniate de sesquioxyde de fer qui les colore légèrement en rouge, ce que l'on ne peut pas éviter, même en ajoutant une petite quantité d'ammoniaque à l'eau de lavage.

Kobell a apporté à la méthode de *Berthier* une modification qui permet de l'employer, même lorsque la liqueur qui contient de l'acide arsénique contient en même temps des oxydes métalliques qui ne peuvent pas être précipités de leurs dissolutions par le carbonate de baryte à la température ordinaire. De même que dans la méthode de *Berthier*, on ajoute à la dis-

solution de la combinaison une quantité convenable de dissolution de sesquioxyde de fer qui contienne une quantité connue de fer; on précipite ensuite le tout, non par l'ammoniaque, mais par un excès de carbonate de baryte, en ayant soin d'éviter toute élévation de température. L'acide arsénique est ainsi complètement précipité, ainsi que le sesquioxyde de fer, et il ne se précipite aucune trace des autres métaux. Le précipité peut être lavé complètement avec de l'eau à la température ordinaire, sans qu'il s'en dissolve aucune trace dans l'eau de lavage. Si la combinaison à analyser était entièrement exempte de fer, on pèse le précipité après l'avoir bien lavé, puis calciné légèrement; on le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique, et on précipite de la dissolution la baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu. De la quantité de sulfate de baryte obtenue, on déduit la quantité de carbonate de baryte, et on la retranche du poids du premier précipité. Il est donc nécessaire, dans ce cas, que la dissolution de la combinaison ne contienne pas d'acide sulfurique.

Dans les cas où il s'agit plutôt de séparer l'acide arsénique des oxydes métalliques avec lesquels il est combiné que de déterminer la quantité de cet acide, *Kobell* conseille, pour ne pas rendre, inutilement, trop volumineux le précipité qui se produit par l'action du carbonate de baryte, de traiter la combinaison par une dissolution d'hydrate de potasse qui en sépare la plus grande partie de l'acide arsénique. On ne peut évidemment opérer ainsi que lorsque les oxydes métalliques sont insolubles dans la dissolution de potasse. On dissout dans l'acide chlorhydrique le résidu insoluble; on n'a besoin alors que d'une quantité bien plus faible de dissolution de sesquioxyde de fer pour opérer la séparation de l'acide arsénique qui y est encore contenu.

Dosage de l'acide arsénique au moyen du sesquioxyde d'uranium.

On a proposé, à différentes époques, d'autres méthodes pour opérer la précipitation de l'acide arsénique; de toutes ces méthodes, nous citerons seulement encore ici celle de *Werther*: elle consiste à ajouter à la dissolution d'acide arsénique un excès de dissolution de potasse, à sursaturer ensuite par l'acide acétique, et à additionner le tout d'une dissolution d'acétate de sesquioxyde d'uranium. Il se précipite toujours ainsi une combinaison déterminée d'acide arsénique et de sesquioxyde d'uranium ($2U^{2}O^{3} + As^{2}O^{5} + 12H^{2}O$) qui est insoluble dans l'eau, dans l'acide acétique et dans les dissolutions salines, notamment dans les dissolutions de chlorure d'ammonium. On doit, avant de sursaturer par l'acide acétique, faire bouillir l'acide arsénique avec la dissolution de potasse. Lorsqu'on a précipité l'acide arsénique au moyen d'un excès de dissolution d'acétate d'uranium, l'arséniate d'uranium précipité est en poudre si fine que, dans le commencement de la filtration, l'eau de lavage qui passe au travers du filtre est laiteuse. On peut remédier à cet inconvénient en se servant, comme eau de lavage, d'une dissolution étendue de chlorure d'ammonium, et en

séparant ensuite le chlorure d'ammonium au moyen de lavages avec de l'eau additionnée d'alcool (1 vol. d'alcool, d'une pesanteur spécifique de 0,8, mélangé avec 8 à 9 vol. d'eau). On dessèche entièrement le précipité (au bain-marie) à une température peu élevée; on l'enlève avec soin du filtre; on opère à part la combustion du filtre, et on maintient pendant quelque temps le précipité dans un creuset de porcelaine à une température qui ne doit pas atteindre le rouge. Il reste comme résidu de l'arséniate d'uranium anhydre ($2U^2O^3 + As^2O^5$) dont on détermine le poids; de ce poids, on déduit celui de l'acide arsénique.

Lorsqu'on emploie cette méthode, on a plusieurs précautions à observer. La dissolution dans laquelle on veut opérer ainsi la précipitation de l'acide arsénique, ne doit pas contenir de sels ammoniacaux, parce que, sans cela, l'arséniate d'uranium précipité contiendrait de l'ammoniaque qui, lorsqu'on calcinerait le précipité à une température qui n'a pas besoin pour cela d'être très élevée, déterminerait la réduction d'une partie de l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux qui se volatiliserait. La dissolution ne doit non plus contenir aucun oxyde alcalino-terreux, parce que cet oxyde serait partiellement précipité en même temps que l'arséniate d'uranium. En outre, l'arséniate à analyser doit naturellement être soluble dans l'acide acétique. La détermination de l'acide arsénique par cette méthode est donc bornée seulement aux cas où la liqueur à analyser contient ou bien de l'acide arsénique pur, ou bien un arséniate alcalin. Lorsque, du reste, l'arséniate alcalin y est à l'état d'arséniate acide, on doit sursaturer la dissolution au moyen d'une dissolution de potasse et faire bouillir.

Bien que cette méthode doive être préférée à celle de *Berthier*, parce qu'elle est plus simple, elle doit venir, dans tous les cas, après celle qui consiste à précipiter l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien : en effet, lorsqu'on observe les précautions indiquées, cette dernière est sans contredit la meilleure et la plus convenable, puisqu'elle peut être employée en présence d'acides et de bases de différentes espèces.

SÉPARATION DES ACIDES DE L'ARSENIC ET DE L'ARSENIC MÉTALLIQUE.

Séparation des acides de l'arsenic et des oxydes du chrome, du titane, de l'uranium, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse : séparation de l'arsenic métallique et des métaux des mêmes oxydes. — Séparation des acides de l'arsenic et des oxydes terreux.

Pour séparer l'acide arsénieux des substances indiquées qui ne peuvent pas être précipitées par le gaz hydrogène sulfuré, on se sert ordinairement de ce gaz. La dissolution, préalablement étendue d'eau, doit être rendue acide; on peut se servir, pour cela, de l'acide chlorhydrique qui est très convenable dans la plupart des cas. En outre, on doit faire passer le gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution jusqu'à ce qu'elle en soit complètement saturée. On laisse reposer le tout à une température très peu élevée jusqu'à ce que la liqueur ne sente presque plus l'hydrogène sulfuré. On

recueille sur un filtre le sulfure d'arsenic précipité, et on le détermine de la manière qui a été indiquée précédemment. Dans la liqueur filtrée, on effectue la séparation des autres substances. Si la dissolution contenait du sesquioxyde de fer, il est transformé par le gaz hydrogène sulfuré en protoxyde de fer.

L'acide arsénique peut être séparé de la même manière des oxydes indiqués; mais, pour cela, il faut préalablement le transformer en acide arsénieux, au moyen de l'acide sulfureux, conformément à la méthode décrite page 534. On ne doit pas omettre de transformer ainsi l'acide arsénique en acide arsénieux : en effet, l'acide arsénique ne peut souvent pas être séparé des oxydes indiqués au moyen du gaz hydrogène sulfuré, même dans des dissolutions très acides, et il en est ainsi, suivant *Wähler*, lorsque l'oxyde de zinc et l'acide arsénique se rencontrent dans une dissolution acide d'un acide minéral. Lorsqu'il existe une quantité suffisante d'acide arsénique, la totalité du zinc est précipitée par l'hydrogène sulfuré sous forme d'une poudre jaune.

Si l'arsenic à l'état métallique est allié avec les métaux des oxydes indiqués, on doit dissoudre dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale l'alliage qu'il est préférable d'employer à l'état pulvérulent, si cela est possible; on étend d'eau la dissolution, et on la traite par le gaz hydrogène sulfuré. Il vaut encore mieux traiter la combinaison, préalablement réduite en poudre, par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, parce que, après la séparation du chlore libre, la transformation de l'acide arsénique en acide arsénieux, dans la dissolution, par la réduction au moyen de l'acide sulfureux, est plus facile que lorsque la dissolution contient de l'acide nitrique. Lorsqu'on opère au moyen de l'acide nitrique, avec l'aide de la chaleur, la dissolution d'un alliage qui contient de l'arsenic, on fait bien d'étendre d'eau la dissolution pendant qu'elle est chaude, parce que, sans cela, il pourrait se déposer des cristaux d'acide arsénieux par le refroidissement. Généralement, l'emploi de l'acide nitrique présente l'inconvénient qu'il se dissout une quantité trop peu considérable d'acide arsénieux, et que, par suite, lorsque l'alliage contient une quantité très considérable d'arsenic, il se sépare de la dissolution, avant que la totalité de l'alliage soit décomposée, des cristaux d'acide arsénieux qui recouvrent la portion de l'alliage qui n'est pas encore décomposée, en sorte que cette portion de l'alliage est ainsi protégée contre l'action de l'acide. On est alors forcé d'avoir recours à l'eau régale.

Si l'arsenic est allié avec des métaux, comme le fer, le nickel, le cobalt, le zinc et le manganèse, qui ne peuvent pas être précipités à l'état de sulfures par le gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution acide, et si l'alliage contient en même temps des traces de cuivre, de bismuth ou d'un autre métal qui, comme l'arsenic lui-même, peut être précipité à l'état de sulfure par le gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution acide, la meilleure manière d'opérer la séparation est de faire passer pendant très peu de temps du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution acide de la

combinaison arsénicale que l'on a préalablement étendue d'eau, ou d'y ajouter une petite quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré ; on précipite ainsi la petite quantité de sulfure de cuivre, de sulfure de bismuth, etc., et en même temps un peu de sulfure d'arsenic. On les recueille sur un filtre, et on les traite immédiatement avec le filtre par l'eau régale ou par l'acide nitrique qui en opèrent la dissolution. Dans cette opération, il peut se séparer une petite quantité de soufre. On sursature la dissolution par l'ammoniaque, et on y ajoute du sulfure d'ammonium. Le sulfure de cuivre, le sulfure de bismuth, etc., restent insolubles, tandis que le sulfure d'arsenic se dissout. On peut alors ajouter cette dissolution à la dissolution acide, dont on doit précipiter ultérieurement tout l'arsenic à l'état de sulfure d'arsenic, en y faisant passer du gaz hydrogène sulfuré.

Autrefois on séparait l'acide arsénique des oxydes du cuivre, du bismuth et des autres oxydes analogues, en faisant passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution de la combinaison préalablement rendue acide ; on recueillait rapidement sur un filtre les sulfures précipités, aussitôt après leur production, et on continuait à faire passer, dans la liqueur filtrée, du gaz hydrogène sulfuré jusqu'à ce que tout l'arsenic fût précipité à l'état de sulfure d'arsenic. Cette méthode pouvait, en effet, donner un résultat approximatif, mais seulement lorsque la dissolution contenait de l'acide arsénique, et non lorsqu'elle contenait de l'acide arsénieux.

La séparation de l'acide arsénique de la plupart des oxydes indiqués et même des oxydes terreux, ou du moins des oxydes alcalino-terreux, peut très bien être opérée en mélangeant avec trois parties de carbonate de soude bien desséché la combinaison préalablement réduite en poudre et en faisant fondre le mélange. La totalité de l'acide arsénique se combine avec la soude, tandis que l'oxyde métallique ou l'oxyde alcalino-terreux se séparent, à moins qu'ils ne soient solubles dans un excès de carbonate de soude. Si on traite par l'eau la masse fondue, l'arséniate de soude et l'excès de carbonate de soude se dissolvent, tandis que l'oxyde métallique et l'oxyde alcalino-terreux restent insolubles, ce dernier ordinairement à l'état de carbonate.

On peut, au moyen de cette méthode, opérer, dans un très grand nombre de cas, une séparation complète, que l'on ne pourrait cependant pas effectuer si on précipitait, par un excès de dissolution de carbonate alcalin, la dissolution de l'arséniate métallique dans un acide. En effet, dans ce cas, l'oxyde métallique précipité contient une quantité plus ou moins considérable d'acide arsénique, même lorsqu'on a soin de faire chauffer et de faire bouillir le tout. Si, au lieu d'une dissolution de carbonate alcalin, on employait une dissolution d'hydrate de potasse, cette dissolution séparerait bien toujours de l'oxyde métallique une plus grande quantité d'acide arsénique ; mais, ainsi que je l'ai déjà indiqué précédemment, elle n'en séparerait pas la totalité de l'acide arsénique.

Quelques-uns des oxydes métalliques et des oxydes terreux indiqués, lorsqu'ils sont en combinaison avec l'acide arsénique, donnent avec le car-

bonate de soude une masse très peu fusible. La décomposition de ces combinaisons par le carbonate de soude n'est complète que lorsque la masse est devenue entièrement limpide. Parmi les combinaisons de ce genre, vient notamment se ranger l'arséniate de chaux. Lorsque cependant, au lieu de carbonate de soude pur, on emploie un mélange d'atomes égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude qui est bien plus fusible que chacun de ces deux carbonates pris séparément, la fusion de la masse, et, par suite, la décomposition complète du carbonate, se produisent à une température bien plus basse.

Mais, à cause de la nature du vase que l'on est forcé d'employer, cette méthode n'est pas facilement praticable. Si l'on emploie un petit creuset de porcelaine, l'oxyde alcalin à l'état de fusion, en réagissant sur le creuset, en sépare une très grande quantité d'acide silicique et d'alumine; la couverte est même presque entièrement dissoute. Si, au lieu d'un creuset de porcelaine, on emploie un creuset de platine, le platine est attaqué par l'action simultanée de l'arséniate alcalin et du gaz de la lampe, si fortement, qu'il peut être percé par la calcination du mélange. On diminue le danger de détériorer le creuset de platine en mélangeant avec le carbonate alcalin une petite quantité de nitrate alcalin qui rendrait le mélange encore plus fusible; mais cette méthode ne doit être employée que dans les cas dans lesquels la combinaison à analyser contient une très petite quantité d'acide arsénique.

Dans un petit nombre d'arséniates, on peut séparer l'acide arsénique des bases avec lesquelles il est combiné, lorsque la combinaison n'a pas été calcinée, en la faisant bouillir avec une dissolution d'hydrate ou de carbonate alcalins, après l'avoir préalablement réduite à un état de très grande division. On réussit spécialement à séparer ainsi l'acide arsénique de l'arséniate de bioxyde de cuivre et de l'arséniate de sesquioxyde de fer en les faisant bouillir avec une dissolution d'hydrate de potasse; mais on ne réussit pas, pour l'arséniate de protoxyde de manganèse et pour l'arséniate d'oxyde de zinc, à en séparer l'acide arsénique en faisant bouillir le premier avec une dissolution d'hydrate de potasse, et le dernier avec une dissolution de carbonate alcalin; on n'y réussit même pas lorsque, après une première opération, on dissout de nouveau ces arséniates dans l'acide chlorhydrique, et lorsqu'on fait ensuite bouillir la dissolution avec un excès d'hydrate de potasse et de carbonate alcalin, en ayant soin de maintenir le tout en ébullition pendant quelque temps.

On peut décomposer d'une manière avantageuse pour l'analyse les alliages de l'arsenic métallique et des métaux des oxydes indiqués, en mélangeant intimement l'alliage, préalablement réduit en poudre fine, avec quatre à cinq fois son poids d'un mélange de carbonate et de nitrate alcalins, et en faisant fondre le tout. Si l'on opère la fusion dans un creuset de porcelaine, ce creuset est fortement attaqué, ce qui rend la masse fondue impure. Lorsque la quantité d'arsenic contenue dans l'alliage n'est pas très forte, on peut effectuer la fusion dans un creuset de pla-

line au fond duquel on a placé une petite quantité de carbonate alcalin. La fusion a lieu sans incandescence, et la masse ne se boursoufle que très modérément. Après le refroidissement, on traite la masse fondue par l'eau chaude qui dissout l'arséniate alcalin, tandis que l'oxyde du métal qui était allié avec l'arsenic reste insoluble. Après avoir opéré le lavage de l'oxyde métallique resté insoluble qui contient ordinairement encore une petite quantité d'oxyde alcalin, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on en détermine la quantité par les méthodes qui ont été décrites précédemment. Dans la dissolution qui contient l'arséniate alcalin, on détermine l'arsenic, au moyen d'un sel de magnésie, de la manière indiquée précédemment. Mais si la quantité d'arsenic contenue dans la combinaison est considérable, il se volatilise toujours pendant la fusion une petite quantité d'arsenic, même lorsqu'on a opéré avec les plus grandes précautions, et on peut reconnaître cette volatilisation d'arsenic à l'odeur alliée qui se fait sentir pendant la fusion de la masse. Il vaut par conséquent mieux, dans ce cas, déterminer l'arsenic par différence, ou employer un autre mode de décomposition, ce que l'on doit recommander d'autant plus que, pour une plus grande quantité d'arsenic contenue dans l'alliage, le danger de détériorer le creuset de platine augmente.

Dans un très grand nombre de cas, les combinaisons, tant de l'arsenic avec les métaux que de l'acide arsénique et de l'acide arsénieux avec les oxydes de ces métaux, peuvent être décomposées par une méthode bien meilleure que celles que nous venons d'indiquer. On mélange la combinaison, préalablement réduite en poudre fine, avec trois parties de carbonate de soude et trois parties de soufre, et on fait fondre le mélange dans un petit creuset de porcelaine bien fermé placé au-dessus d'une lampe. Lorsque l'excès de soufre s'est volatilisé, et lorsque le contenu du creuset est complètement fondu, on laisse refroidir entièrement le creuset en le maintenant bien fermé, et on traite la masse par l'eau, qui dissout la totalité du sulfure double d'arsenic et de métal alcalin, tandis que le sulfure du métal qui était allié à l'arsenic reste insoluble. L'emploi de cette méthode présente l'avantage que le creuset de porcelaine n'est pas attaqué. — Dans la dissolution du sulfosel alcalin, on peut précipiter le sulfure d'arsenic au moyen d'un acide étendu, ce qui, du reste, présente un certain degré de difficulté, ainsi que nous l'avons indiqué dans ce qui précède. Il vaut donc mieux sursaturer par l'acide chlorhydrique la dissolution alcaline concentrée de sulfure d'arsenic, ajouter peu à peu du chlorate de potasse à la liqueur acide, sans en séparer par filtration le sulfure d'arsenic précipité et chauffer le tout : en opérant ainsi, on a pour but de transformer l'arsenic en acide arsénique. On doit, du reste, s'efforcer d'effectuer l'oxydation complète du soufre, en opérant comme il a été indiqué page 532. On peut aussi, pour transformer l'arsenic en acide arsénique, faire passer du gaz chlore dans la dissolution du sulfure d'arsenic dans le sulfure de sodium, après y avoir préala-

blement ajouté une quantité convenable de dissolution d'hydrate de potasse. — Dans la dissolution, on précipite ensuite l'acide arsénique à l'état d'arséniat ammoniaco-magnésien.

Si, dans un alliage de l'arsenic avec les métaux, on veut déterminer l'arsenic par la perte, on peut très bien le faire en mélangeant avec du soufre en poudre l'alliage préalablement réduit en poudre, et en calcinant le mélange dans un courant de gaz hydrogène. L'arsenic se volatilise complètement à l'état de sulfure d'arsenic, tandis que le métal qui était combiné avec l'arsenic reste comme résidu à l'état de sulfure. Cette méthode sera, du reste, décrite avec détail plus loin (page 552).

Lorsque l'acide arsénique existe dans une combinaison avec des oxydes métalliques qui ne peuvent pas être précipités par les oxydes alcalins de leurs dissolutions auxquelles on a préalablement ajouté de l'acide tartrique, on peut le séparer de ces oxydes de la manière suivante : On dissout la combinaison arsenicale dans un acide, de préférence dans l'acide chlorhydrique, et on ajoute à la dissolution une quantité d'acide tartrique assez grande pour que, en sursaturant ensuite par l'ammoniaque, il ne se produise pas de précipité. On doit cependant éviter d'ajouter un excès trop abondant d'acide tartrique. On ajoute à la dissolution ammoniacale une dissolution d'un sel de magnésie, de sulfate de magnésie par exemple, que l'on a additionnée d'une quantité de chlorure d'ammonium assez grande pour que l'ammoniaque ne puisse pas précipiter la magnésie de la dissolution. Il se précipite ainsi de l'arséniat ammoniaco-magnésien. On laisse le précipité se déposer à la température ordinaire ; on filtre au bout de quatre ou cinq heures ; on lave avec de l'eau que l'on a additionnée d'ammoniaque, et on détermine le poids du précipité de la manière qui a été indiquée précédemment. — On ne doit laisser reposer la liqueur avec le précipité que pendant un petit nombre d'heures, même à la température ordinaire, ainsi du reste qu'on l'a déjà indiqué : un espace de temps de douze heures serait trop long. Par l'action prolongée de la dissolution tartrique, il se dissoudrait une petite quantité du précipité (cette dissolution n'a cependant lieu surtout que lorsque l'ammoniaque libre a été séparée par volatilisation).

Si le sel de magnésie précipité contenait encore de petites quantités de l'oxyde métallique avec lequel l'acide arsénique était combiné dans la substance à analyser, ce que l'on reconnaît, dans la plupart des cas, à la couleur du précipité qui n'est pas d'un blanc pur, on peut le dissoudre dans un acide, spécialement dans l'acide chlorhydrique, ajouter à la dissolution une petite quantité d'acide tartrique et sursaturer ensuite par l'ammoniaque, qui détermine la précipitation du sel de magnésie avec une couleur blanche parfaitement pure.

La détermination des oxydes métalliques qui étaient combinés avec l'acide arsénique présente, dans cette méthode, un certain degré de difficulté, à cause de la présence de l'acide tartrique ; il vaut, par suite, souvent mieux en déterminer la quantité par différence. Si les oxydes métal-

liques peuvent être précipités à l'état de sulfures, au moyen du sulfure d'ammonium, dans une dissolution ammoniacale, on doit employer de préférence ce mode de précipitation; mais on doit observer que les sulfures ainsi précipités peuvent contenir une petite quantité de magnésie. Si l'on veut, d'autre part, obtenir les oxydes métalliques entièrement exempts d'acide tartrique, dont la présence peut rendre difficile leur détermination exacte et même l'empêcher en partie, on doit évaporer la liqueur que l'on a séparée par filtration du précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien, et calciner au contact de l'air la masse desséchée, afin de décomposer l'acide tartrique. Le résidu de la calcination contient, outre les oxydes métalliques, de la magnésie que l'on doit en séparer.

Les oxydes qui peuvent être séparés de cette manière de l'acide arsénique sont : l'oxyde de cuivre, l'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt, l'oxyde de cadmium, les oxydes du fer et du manganèse, le sesquioxyle d'uranium, le sesquioxyle de chrome (lorsque ce dernier existe dans la combinaison, il faut ajouter une assez grande quantité d'acide tartrique pour qu'il ne puisse plus être précipité par l'ammoniaque) et l'alumine.

Les alliages de l'arsenic avec les métaux des oxydes indiqués peuvent être oxydés, soit au moyen de l'eau régale, soit au moyen de l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse. Dans la dissolution, on sépare ensuite l'acide arsénique des oxydes indiqués, par la méthode que nous venons de décrire.

Séparation de l'acide arsénique et des bases fortes au moyen du nitrate de protoxyde de mercure.

Pour séparer avec exactitude l'acide arsénique de la plupart des oxydes métalliques, on peut employer la méthode suivante : On dissout la combinaison dans l'acide nitrique pur, en ayant soin de ne pas employer un trop grand excès de cet acide. On ajoute à la dissolution une certaine quantité de mercure métallique bien pur, et on évapore le tout au bain-marie jusqu'à siccité dans une petite capsule de porcelaine, en ayant soin d'agiter fréquemment. Il est bon d'ajouter une ou plusieurs fois de l'eau à la masse desséchée, et d'évaporer de nouveau le tout au bain-marie jusqu'à siccité, afin d'être sûr que l'on a chassé complètement tout l'acide nitrique libre. Pendant la dernière évaporation, il ne doit plus se dégager aucune trace d'acide nitreux ni de bioxyde de nitrogène. Il faut, en outre, que la quantité de mercure que l'on a ajoutée soit assez grande pour qu'une partie de ce mercure ne puisse plus se dissoudre dans l'acide nitrique et reste sous forme métallique. L'évaporation doit être effectuée au bain-marie seulement, et non à feu nu. On obtient souvent un résultat tout à fait inexact lorsqu'on néglige cette précaution, parce que beaucoup de nitrates, même lorsqu'on ne les chauffe qu'un peu au-dessus du point d'ébullition de l'eau, perdent une partie de leur acide et deviennent partiellement insolubles dans l'eau. On traite ensuite

par l'eau la masse desséchée; on laisse digérer le tout pendant quelque temps, et on filtre pour séparer la partie qui s'est dissoute de la partie qui est restée insoluble. On lave le résidu insoluble avec de l'eau pure jusqu'à ce que, en évaporant quelques gouttes de l'eau de lavage sur une lame de platine et en calcinant, il ne reste plus aucun résidu. La totalité de la base, qui était combinée avec l'acide arsénique, est enlevée par l'eau à l'état de nitrate; si l'on continuait encore le lavage, il continuerait à se dissoudre une petite quantité de nitrate basique de protoxyde de mercure.

A la dissolution filtrée, puis étendue d'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique pour séparer à l'état de protochlorure de mercure le protoxyde de mercure qui y est dissous. La liqueur filtrée contient encore le mercure qui y existait sous forme de bioxyde; on peut cependant, sans en tenir compte, y déterminer les oxydes métalliques par les méthodes qui ont été indiquées précédemment. Mais, avant d'en déterminer le poids, on doit les calciner avec soin pour en séparer complètement tout le mercure qu'ils pourraient contenir. — On pourrait aussi, sans séparer de la totalité de la dissolution filtrée le protoxyde de mercure au moyen de l'acide chlorhydrique, évaporer cette dissolution et calciner avec précaution la masse desséchée jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids. On chasse ainsi tout le mercure et tout l'acide nitrique, et la base reste, dans la plupart des cas, comme résidu à un état de pureté tel qu'on peut en déterminer le poids.

Le résidu insoluble contient la totalité de l'acide arsénique à l'état d'arséniate de protoxyde de mercure mélangé avec du nitrate basique de protoxyde de mercure. On ne peut cependant pas déterminer la quantité d'acide arsénique de la manière qui sera indiquée plus loin pour l'acide phosphorique. Il n'est spécialement pas possible, en calcinant le résidu insoluble avec du carbonate de soude et en faisant fondre le tout, d'obtenir la totalité de l'acide arsénique à l'état d'arséniate de soude. On ne pourrait pas, du reste, opérer la calcination dans un creuset de platine, parce qu'il s'èrait fortement attaqué; mais, d'autre part, lorsqu'on fait fondre un carbonate alcalin dans un creuset de porcelaine, le creuset est attaqué. Par voie humide, on ne peut pas réussir à décomposer l'arséniate insoluble de protoxyde de mercure au moyen d'une dissolution de carbonate de soude. La décomposition n'a lieu qu'en chauffant l'arséniate de protoxyde de mercure avec la dissolution de carbonate alcalin. Dans cette décomposition, le protoxyde de mercure est décomposé en partie en mercure métallique et en bioxyde de mercure dont une grande partie reste dissoute. Si on sursature la dissolution, d'abord par l'acide chlorhydrique, puis par l'ammoniaque, une petite quantité de l'acide arsénique est précipitée à l'état de combinaison avec le bioxyde de mercure et l'ammoniaque, en sorte que l'on n'obtient pas la totalité de l'acide arsénique lorsqu'on le précipite ensuite à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Dans tous les cas, il est difficile de séparer l'acide arsénique du protoxyde de mercure assez

complètement pour pouvoir facilement en déterminer la quantité. On doit, par suite, se contenter, dans cette méthode, de déterminer la base avec exactitude et de calculer l'acide arsénique par la perte.

Par la méthode que nous venons de décrire, on peut séparer de l'acide arsénique tous les oxydes métalliques qui forment avec l'acide nitrique des combinaisons solubles dans l'eau qui ne sont pas décomposées, et ne perdent pas d'acide nitrique à la température de l'ébullition de l'eau. Ce sont les oxydes métalliques qui jouissent de propriétés basiques énergiques, et en outre, la magnésie et les oxydes alcalinoterreux. Les bases faibles, au contraire, perdent à la température de l'ébullition de l'eau une partie de l'acide nitrique avec lequel elles sont combinées, et forment ainsi des sels basiques insolubles dans l'eau. C'est ce qui a spécialement lieu pour le sesquioxyde de fer, ainsi que pour le protoxyde de fer, qui est transformé en sesquioxyde de fer par l'action de l'acide nitrique. Si l'on applique la méthode indiquée au cas où l'acide arsénique se trouve en présence du sesquioxyde de fer, la plus grande partie de cet oxyde reste avec l'arséniate de protoxyde de mercure. Le protoxyde de manganèse est aussi transformé en sesquioxyde, et ne peut pas être séparé de l'acide arsénique par cette méthode. La quantité de sesquioxyde qui se produit pendant l'évaporation est cependant très faible : en effet, le mercure métallique qui se trouve dans la masse empêche presque entièrement la transformation par oxydation du protoxyde en sesquioxyde. L'alumine, qui se comporte comme le sesquioxyde de fer, ne peut pas non plus être séparée de cette manière de l'acide arsénique.

Les combinaisons de l'acide arsénieux avec les oxydes métalliques indiqués peuvent être analysées de la même manière. On y transforme l'acide arsénieux en acide arsénique en les traitant par l'acide nitrique, et en évaporant au bain-marie jusqu'à siccité ; on sépare ensuite complètement l'acide arsénique de la base au moyen du protoxyde de mercure.

On peut modifier cette méthode de manière à pouvoir l'employer aussi pour la séparation de l'acide arsénique et de la base dans les combinaisons de l'acide arsénique avec les bases faibles qui, lorsqu'elles sont en combinaison avec l'acide nitrique, perdent à 100 degrés une portion de l'acide nitrique avec lequel elles sont combinées, et forment ainsi des sels basiques insolubles dans l'eau. On dissout la combinaison dans l'acide nitrique, et on sature la dissolution par une dissolution étendue d'hydrate de potasse. S'il se forme ainsi un précipité, on doit en opérer la dissolution en ajoutant une petite quantité d'acide nitrique. On étend le tout d'une grande quantité d'eau, et on ajoute ensuite une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, en continuant à en ajouter jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Après avoir laissé le précipité se déposer et avoir maintenu le tout en contact pendant plusieurs heures, on lave le précipité, en se servant pour eau de lavage d'une dissolution très

étendue de nitrate de protoxyde de mercure. Dans la dissolution filtrée, on sépare d'abord le protoxyde de mercure au moyen de l'acide chlorhydrique étendu; puis on la traite, ainsi que le précipité, comme la dissolution et le résidu insoluble que l'on obtient lorsqu'on évapore le tout jusqu'à siccité, et lorsqu'on traite par l'eau la masse desséchée.

La meilleure manière de décomposer les arséniate qui n'ont pas été calcinés, ou qui, ayant été récemment précipités, sont encore humides, est de les mélanger avec un excès de nitrate de protoxyde de mercure. On réduit ce sel en poudre, et on en mélange environ trois parties avec une partie d'arséniate préalablement réduit en poudre, si cet arséniate est à l'état sec, ou avec l'arséniate tel qu'il se trouve, s'il est à l'état humide. On ajoute une quantité d'eau suffisante pour que la masse soit transformée en une bouillie. Au bout de quelques heures, on ajoute encore de l'eau; on laisse reposer et on maintient pendant quelque temps le résidu insoluble en contact avec la liqueur. Dans la plupart des cas, ce n'est pas le nitrate neutre, mais c'est le nitrate basique de protoxyde de mercure ($3\text{Hg}^2\text{O} + 2\text{N}^2\text{O}^5 + 2\text{H}^2\text{O}$) qu'il est convenable d'employer pour la décomposition des arséniate.

Cette méthode, comme celle qui consiste à évaporer jusqu'à siccité la dissolution nitrique de l'arséniate après y avoir ajouté du mercure métallique, présente du reste l'inconvénient que l'on peut bien séparer l'acide arsénique de la base, mais que l'on ne peut pas en déterminer facilement la quantité: en effet, la séparation de l'acide arsénique et du protoxyde de mercure présente un trop grand degré de complication. Dans ce cas aussi, la meilleure manière de déterminer l'acide arsénique est de le déterminer par la perte.

*Séparation de l'acide arsénique et des bases au moyen de l'acide sulfurique
et de l'alcool.*

On peut encore séparer l'acide arsénique de presque toutes les bases au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool; mais comme la plupart des sulfates, lorsqu'ils sont combinés avec le sulfate d'ammoniaque, sont plus insolubles dans l'alcool que lorsqu'ils ne sont point combinés avec ce sel, on opère de la manière suivante: On fait digérer l'arséniate dans une capsule de platine à une température très peu élevée, avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que le tout forme une masse sirupeuse épaisse; on ajoute ensuite une quantité de sulfate d'ammoniaque égale à la quantité de sel employé, et on chauffe de nouveau jusqu'à ce que la plus grande partie de l'excès d'acide se soit volatilisée. Après le refroidissement, on dissout la masse sirupeuse dans la plus petite quantité d'eau possible, avec l'aide d'une très faible élévation de température, et on verse la dissolution dans une grande quantité d'alcool d'une pesanteur spécifique de 0,8; il se sépare immédiatement ainsi une poudre fine, cristalline, qui est composée de l'excès de sulfate d'ammoniaque et du sulfate double d'ammoniaque, et de l'oxyde qui était combiné avec l'acide arsé-

nique. L'acide arsénique et l'excès d'acide sulfurique se dissolvent dans l'alcool.

Il est positivement nécessaire de dissoudre d'abord dans une très petite quantité d'eau la masse, après l'avoir traitée par le sulfate d'ammoniaque et par l'acide sulfurique, et de ne pas la traiter tout de suite par l'alcool : en effet, lorsqu'on n'emploie pas d'eau, il se produit une masse compacte qui, même après une digestion de plusieurs jours avec l'alcool, ne se ramollit pas, et ne peut pas être pénétrée par ce liquide.

Lorsqu'on a maintenu le tout en contact pendant douze heures et lorsqu'on a laissé le précipité se déposer, on peut ajouter encore de l'éther, qui précipite complètement la petite quantité de sulfate qui a pu rester dissoute. Par l'addition de l'éther, il ne se produit, du reste, ordinairement aucun trouble, et cette addition paraît être superflue dans la plupart des cas.

On filtre le précipité et on le lave avec de l'alcool ; on le dessèche ensuite, et on le calcine jusqu'à ce que tout le sulfate d'ammoniaque en soit séparé, et jusqu'à ce que le poids du résidu ne se modifie plus. Mais comme la plupart des sulfates d'oxydes métalliques proprement dits peuvent, par l'action d'une chaleur intense, perdre une partie de leur acide sulfurique, il vaut mieux, après avoir dissous le résidu dans l'eau et avoir ajouté un acide, déterminer la base par les méthodes qui ont été indiquées dans ce qui précède.

Presque tous les arséniate, même les arséniate alcalins, paraissent pouvoir être décomposés de cette manière. Ce sont les combinaisons de l'acide arsénique avec le sesquioxyde de fer et l'alumine dont la décomposition s'effectue le moins complètement par cette méthode. L'analyse de l'arséniate de magnésie par le même procédé est très exacte.

La meilleure manière de déterminer l'acide arsénique est de le déterminer par la perte. On pourrait bien, dans la liqueur alcoolique, précipiter l'acide arsénique en étendant cette liqueur d'une très grande quantité d'eau, et en ajoutant ensuite à la dissolution, de l'ammoniaque, du chlorure d'ammonium et un sel de magnésie ; mais il est douteux que l'on puisse obtenir ainsi un résultat exact. Dans tous les cas, on doit ajouter une quantité d'eau suffisante pour que, par suite de la présence de l'alcool, il ne se précipite pas de sulfate de magnésie en même temps que l'arséniate ammoniac-magnésien.

Séparation des acides de l'arsenic et des oxydes métalliques, et séparation de l'arsenic des métaux des mêmes oxydes, par la calcination avec du soufre dans un courant de gaz hydrogène. — Dosage des oxydes métalliques et des métaux sous forme de sulfures et de l'arsenic par différence.

Dans un très grand nombre de combinaisons de l'acide arsénique avec les oxydes métalliques proprement dits, on peut déterminer très exactement la quantité de l'acide arsénique par la perte en calcinant la combinaison avec

du soufre dans un courant de gaz hydrogène : l'acide arsénique est ainsi réduit à l'état d'arsenic métallique qui se volatilise, tandis que la base se transforme en sulfure dont on détermine la quantité, et dont on déduit la quantité de métal. C'est ce qui a lieu spécialement pour les combinaisons de l'acide arsénique avec les oxydes métalliques qui peuvent être transformés en sulfures d'une composition déterminée, lorsque, après les avoir mélangés avec du soufre, on les calcine dans un courant de gaz hydrogène, par conséquent pour les combinaisons de l'acide arsénique avec les oxydes du manganèse, du fer, du zinc, du plomb et du cuivre.

On se sert, pour cette calcination, de l'appareil représenté page 405. On doit observer ici que, dans cette expérience, il n'est pas bon de se servir d'un creuset de porcelaine fermé avec un couvercle de platine percé d'un trou en son milieu : en effet, par l'action des vapeurs d'arsenic qui se volatilisent, ce couvercle deviendrait si friable et si cassant, qu'au bout de peu de temps, il ne pourrait plus servir, et que l'on pourrait même craindre qu'il ne puisse tomber dans le creuset des morceaux de l'arséniure de platine qui s'est formé. Il vaut, par suite, mieux employer, pour recouvrir le creuset, un couvercle de porcelaine percé d'un trou en son milieu, au travers duquel on introduit le gaz hydrogène dans le creuset. On comprend bien que cette calcination doit être effectuée sous une cheminée d'un bon tirage, afin que l'on ne soit pas incommodé par les vapeurs arsenicales.

On mélange la combinaison de l'acide arsénique et des oxydes indiqués avec du soufre pur en poudre, et on opère comme pour la détermination des oxydes indiqués à l'état de sulfures. On peut employer la combinaison arsenicale à analyser à l'état hydraté, telle qu'on l'obtient par la dessiccation à l'air, ou bien à l'état anhydre, telle qu'on l'obtient par une faible calcination. Lorsque la combinaison a été bien mélangée avec le soufre, une seule calcination dans le courant de gaz hydrogène suffit ordinairement déjà pour que la transformation de l'oxyde métallique en sulfure soit complètement effectuée ; il est cependant nécessaire de répéter l'opération et de calciner la substance avec une nouvelle quantité de soufre, jusqu'à ce que le poids obtenu pour le creuset, dans deux ou plusieurs pesées consécutives, reste le même.

On obtient de cette manière des résultats très exacts, mais seulement lorsqu'on opère sur les combinaisons de l'acide arsénique avec les oxydes indiqués. Les sulfures obtenus sont entièrement exempts d'arsenic. Cependant, lorsqu'on transforme de cette manière l'arséniate de sesquioxyde de fer en sulfure de fer et lorsqu'on n'a pas employé une chaleur suffisante, il reste quelquefois dans le sulfure de fer une trace d'arsenic.

On peut même transformer complètement ces arséniate en sulfures en les mélangeant avec du soufre en poudre, et en calcinant le mélange dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle. On a cependant déjà observé que les sulfures ainsi obtenus ne sont pas purs ; ils contiennent tou-

jours un petit excès de soufre qu'ils perdent, du reste, complètement lorsqu'on les calcine dans une atmosphère de gaz hydrogène.

Cependant les combinaisons de l'acide arsénique avec l'oxyde de nickel et avec l'oxyde de cobalt qui perdent bien complètement leur arsenic par la calcination avec du soufre dans un courant de gaz hydrogène, se transforment ainsi en sulfures dont la composition n'est pas assez fixe pour que l'on puisse déduire de leur poids celui du nickel et du cobalt (page 182). Il n'est par conséquent pas nécessaire de calciner ces arsénates avec du soufre dans un courant de gaz hydrogène; mais comme, dans tous les cas, on doit déduire du poids des sulfures la quantité du nickel et du cobalt en les dissolvant dans l'acide nitrique, dans l'eau régale ou dans l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse et en précipitant les oxydes de ces dissolutions, on n'a donc besoin que de calciner avec du soufre l'arséniate de nickel et de cobalt dans un creuset de porcelaine fermé sans y faire passer un courant de gaz hydrogène; l'arsenic se volatilise ainsi complètement.

On peut, de la même manière que dans les combinaisons de l'acide arsénique avec les oxydes indiqués, déterminer aussi dans les combinaisons de l'acide arsénieux avec les mêmes oxydes la quantité de métal à l'état de sulfures.

Ce ne sont, du reste, pas seulement les combinaisons des acides de l'arsenic avec les oxydes métalliques indiqués qui peuvent être transformées ainsi en sulfures; mais il en est de même des alliages de l'arsenic métallique avec les métaux des oxydes indiqués. Le fer arsenical axotome (*Arsenikeisen*), ainsi que le mispickel (*Arsenikkies*), à l'état pulvérulent, peuvent, par une seule calcination avec du soufre, perdre tout l'arsenic qu'ils contiennent et être transformés en sulfure de fer. Lorsqu'on a effectué la calcination du mélange dans un courant de gaz hydrogène, on peut déduire exactement la quantité du fer de la quantité du sulfure FeS que l'on a obtenue. Ce sulfure peut contenir quelquefois une trace d'arsenic, lorsque le mélange n'a pas été assez fortement calciné, et lorsqu'on n'a pas eu soin de calciner avec une nouvelle quantité de soufre le résidu de la première calcination. Les combinaisons de l'arsenic avec le cobalt (cobalt arsenical (*Speikobalt*), et avec le nickel (nickel arsenical, *Nickelspeis*) sont ainsi complètement transformées en sulfures qui ne contiennent pas d'arsenic; mais comme on ne peut pas déduire immédiatement du sulfure de cobalt et du sulfure de nickel obtenus la quantité de métal, il n'est pas nécessaire de calciner avec du soufre, dans une atmosphère de gaz hydrogène, la substance préalablement réduite en poudre: on n'a besoin que de la calciner dans un creuset de porcelaine muni d'un couvercle. — Il est digne de remarque que le cobalt gris (*Glanzkobalt*), qui est une combinaison de sulfure de cobalt et d'arséniure de cobalt, ne perd presque point d'arsenic lorsqu'on le calcine avec du soufre.

Séparation de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique des oxydes du mercure, de l'argent, du cuivre, du bismuth, du plomb et du cadmium.

On sépare ordinairement les acides de l'arsenic des oxydes du mercure, de l'argent, du cuivre, du bismuth, du plomb et du cadmium au moyen du sulfure d'ammonium. Lorsque la dissolution est acide, on commence par la rendre ammoniacale; puis on y ajoute une quantité suffisante de sulfure d'ammonium. Lorsque la quantité d'arsenic est très considérable, on laisse digérer le tout pendant quelque temps à une température peu élevée avec un excès de sulfure d'ammonium, en maintenant pendant cette digestion le vase fermé au moyen d'une plaque de verre. Pour de grandes quantités d'arsenic, il vaut mieux opérer la digestion à une température plus élevée, qui peut même monter jusqu'à l'ébullition, dans un ballon qui puisse être fermé avec un bouchon qui ne le bouche pas hermétiquement. Après le complet refroidissement, on recueille sur un filtre les sulfures insolubles, et on les lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfure d'ammonium. Au moyen de ces sulfures, on détermine la quantité des oxydes par les méthodes qui ont été indiquées précédemment. Dans la liqueur filtrée, on peut, au moyen d'un acide étendu, précipiter le sulfure d'arsenic, ce qui présente cependant quelque difficulté, ainsi que nous l'avons déjà expliqué; il vaut mieux, par suite, oxyder dans la dissolution le sulfure d'arsenic et le transformer en acide arsénique, en opérant comme on l'a indiqué page 544, afin de pouvoir précipiter ensuite l'acide arsénique à l'état d'arséniat ammoniaco-magnésien. — La séparation de l'arsenic et des métaux indiqués au moyen de ce procédé ne doit cependant être utilisée que lorsqu'on ne peut employer aucune méthode de séparation plus certaine. La séparation que l'on effectue ainsi n'est quelquefois pas complète, surtout lorsqu'on n'a pas laissé digérer avec le sulfure d'ammonium, pendant un temps suffisant, les sulfures métalliques qui y sont insolubles. C'est ce qui arrive notamment lorsqu'on veut séparer le bioxyde de cuivre de l'acide arsénique ou de l'acide arsénieux. Quelquefois une petite quantité de sulfure de cuivre reste dissoute dans le sulfure alcalin, bien moins cependant lorsque la séparation a été effectuée au moyen du sulfure d'ammonium que lorsqu'elle a été effectuée au moyen du sulfure de potassium ou du sulfure de sodium.

On peut aussi séparer de cette manière les acides de l'arsenic des oxydes du manganèse, du fer, du zinc et du cobalt, dont les sulfures ne se dissolvent pas dans un excès de sulfure d'ammonium; mais il est toujours plus sûr de décomposer ces combinaisons par la méthode indiquée page 544, en les faisant fondre avec un mélange de soufre et de carbonate de soude, parce que, dans tous les cas, la séparation s'opère ainsi plus complètement. C'est seulement lorsque la séparation des acides de l'arsenic et de ces oxydes doit être opérée dans une dissolution que l'emploi

du sulfure d'ammonium est moins regrettable. Lorsqu'on emploie cette méthode, on doit, du reste, toujours craindre que les sulfures insolubles ne contiennent une petite quantité de sulfure d'arsenic, ce qui arrive surtout lorsque la digestion avec le sulfure d'ammonium n'a pas duré assez longtemps, et lorsqu'elle n'a pas eu lieu à une température élevée.

En ce qui concerne, du reste, les combinaisons de l'acide arsénique et de l'acide arsénieux avec l'oxyde d'argent, on peut très facilement en opérer la décomposition en les dissolvant dans l'acide nitrique, et en précipitant dans la dissolution l'oxyde d'argent à l'état de chlorure d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique. Dans la liqueur filtrée, on peut déterminer l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Si on calcine l'arséniate d'argent dans une atmosphère de gaz hydrogène, il ne reste comme résidu que de l'argent métallique. Il n'est pas nécessaire ici de mélanger préalablement l'arséniate d'argent avec du soufre. — Les alliages de l'arsenic et de l'argent doivent être également dissous dans l'acide nitrique, et il faut même employer pour cela l'acide nitrique concentré, qui transforme tout de suite l'arsenic en acide arsénique; la dissolution peut ensuite être traitée comme il vient d'être indiqué.

Une méthode dont on se servait souvent autrefois, et que l'on emploie encore quelquefois actuellement, pour séparer l'acide arsénique des bases avec lesquelles il est combiné et pour en déterminer la quantité, est celle qui consiste à dissoudre dans l'acide nitrique la combinaison à analyser, à ajouter ensuite une dissolution de nitrate de plomb, et à évaporer le tout avec précaution jusqu'à siccité. L'excès d'acide nitrique est ainsi chassé, et si on traite par l'eau la masse desséchée, l'excès de nitrate de plomb et la base qui était d'abord en combinaison avec l'acide arsénique et qui est maintenant combinée avec l'acide nitrique, se dissolvent, tandis que l'arséniate de plomb reste insoluble. Du poids de l'arséniate de plomb, on déduit ordinairement la quantité d'acide arsénique, en admettant que cette combinaison a pour composition $2\text{PbO} + \text{As}_2\text{O}_5$. Dans quelques cas cependant, cette hypothèse n'est pas exacte : en effet, l'arséniate de plomb contient quelquefois une quantité plus grande d'oxyde de plomb; on doit, par suite, déterminer dans l'arséniate de plomb obtenu la quantité d'oxyde de plomb qu'il contient, ce que l'on peut facilement opérer d'une manière que nous allons expliquer dans ce qui va suivre (page 557). Pour trouver la quantité de la base, on doit d'abord séparer l'oxyde de plomb de la liqueur filtrée. — Il résulte de là que cette méthode ne doit être que peu recommandée, parce qu'elle est trop compliquée. Dans tous les cas, l'acide arsénique ne peut pas être séparé des bases par cette méthode aussi complètement qu'au moyen de l'acide nitrique et du mercure, conformément à la méthode qui a été indiquée page 546.

Si la combinaison arsenicale à analyser est soluble dans l'acide acétique, on peut effectuer la précipitation de l'arséniate de plomb au moyen d'une dissolution d'acétate de plomb. On n'a pas besoin, dans ce cas, d'évaporer

le tout jusqu'à siccité : en effet, l'arséniate de plomb est insoluble dans l'acide acétique. Mais on doit, dans tous les cas, après avoir calciné légèrement, puis pesé l'arséniate de plomb, en faire l'analyse ultérieure et y déterminer la quantité d'oxyde de plomb.

Du reste, soit que l'acide arsénique ait été précipité au moyen d'une dissolution de nitrate ou d'acétate de plomb, il ne doit y avoir dans la dissolution aucune trace d'acide chlorhydrique, parce que, sans cela, il se précipiterait avec l'arséniate de plomb du chlorure de plomb qui formerait avec l'arséniate une combinaison double qui ne pourrait pas être décomposée même par le lavage au moyen d'une très grande quantité d'eau.

Dans ces derniers temps, il a été reconnu, spécialement par les expériences de *Walchner*, qu'il existe dans les dépôts ocreux des eaux minérales ferrugineuses, ainsi que dans un très grand nombre de minerais de fer, de très petites quantités d'arsenic qui s'y trouvent, soit à l'état d'acide arsénieux, soit à l'état d'acide arsénique, dont il n'est pas possible, par les motifs qui ont été indiqués dans la première partie (*ANALYSE QUALITATIVE*, p. 387), de reconnaître la présence par les méthodes ordinaires, et spécialement au moyen du chalumeau. D'après *Will*, la plupart, ou du moins un très grand nombre d'ocres ferrugineuses, contiennent non-seulement de très petites traces d'arsenic, mais en outre de très petites quantités d'antimoine, d'étain, de cuivre et de plomb.

Après avoir dissous dans l'acide chlorhydrique l'ocre ferrugineuse à analyser, on doit d'abord chauffer la liqueur filtrée, en y ajoutant en même temps de l'acide sulfureux; on laisse digérer jusqu'à ce que l'odeur ait complètement disparu, puis on y fait passer du gaz hydrogène sulfuré. L'emploi de l'acide sulfureux est nécessaire, tant pour transformer en acide arsénieux l'acide arsénique qui peut y exister que pour réduire le sesquioxyle de fer à l'état de protoxyde, parce que, sans cela, la grande quantité de soufre qui serait mélangée avec les sulfures précipités rendrait difficile la détermination de l'arsenic.

Le précipité de sulfures, de couleur brun jaunâtre, que l'on obtient, est recueilli sur un filtre pesé d'avance; on le lave, puis on le dessèche au bain-marie.

Après avoir pesé le précipité, on en prend une portion pour déterminer la quantité de soufre qu'il contient par la méthode indiquée page 531. On obtient ainsi la quantité des cinq métaux qui sont contenus dans l'ocre en même temps que l'oxyde de fer, dont on peut également déterminer la quantité, ou dont on peut s'abstenir de déterminer la quantité si l'on veut connaître seulement la proportion des métaux étrangers par rapport au sesquioxyle de fer. D'autre part, on fait digérer l'autre portion des sulfures avec une dissolution de sulfure de potassium : les sulfures d'arsenic, d'antimoine, d'étain, se dissolvent, tandis que les sulfures de plomb et de cuivre restent insolubles. On traite ces derniers par l'acide nitrique fumant; on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique et d'alcool étendu, et on sépare le sulfate de plomb du sulfate de cuivre (page 262); on pré-

cipite ensuite le cuivre au moyen d'une dissolution de potasse ou d'une dissolution d'hydrogène sulfuré. Dans la dissolution des sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain dans le sulfure de potassium, on précipite ces sulfures au moyen d'un acide étendu, et, après les avoir desséchés, on les sépare au moyen des méthodes qui seront indiquées plus loin.

Séparation de l'acide arsénique et de l'alumine.

La séparation de l'acide arsénique et de l'alumine ne peut être opérée, ni par la fusion de la combinaison avec un carbonate alcalin, ou avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalins, ni par la fusion avec un mélange de carbonate alcalin et de soufre. On peut cependant très bien analyser l'arséniate d'alumine par la méthode décrite page 547, en le dissolvant dans l'acide nitrique et en précipitant, dans la dissolution neutralisée avec précaution par l'hydrate de potasse, puis étendue d'eau, l'acide arsénique à l'état d'arséniate de protoxyde de mercure. Le précipité doit être ensuite lavé avec une dissolution étendue de nitrate de protoxyde de mercure. Dans la liqueur filtrée, on précipite le protoxyde de mercure au moyen de l'acide chlorhydrique; on sature par l'ammoniaque la liqueur filtrée et séparée ainsi du protochlorure de mercure, et on y précipite l'alumine au moyen du sulfure d'ammonium. Même lorsqu'elle est colorée en noir par du sulfure de mercure, elle devient blanche par la calcination. Si, dans le précipité d'arséniate de protoxyde de mercure, on veut déterminer l'acide arsénique, on doit le faire digérer avec du sulfure d'ammonium qui transforme l'acide arsénique de l'arséniate en sulfure d'arsenic qui se dissout dans le sulfure d'ammonium, tandis que le sulfure de mercure qui s'est formé par l'action du sulfure d'ammonium sur le protoxyde de mercure reste insoluble.

Mais il vaut bien mieux dissoudre l'arséniate d'alumine dans l'acide chlorhydrique, transformer dans la dissolution, au moyen de l'acide sulfureux, l'acide arsénique en acide arsénieux, et précipiter ce dernier au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure d'arsenic. Dans la liqueur filtrée, on peut précipiter l'alumine au moyen de l'ammoniaque, bien que cette liqueur contienne une quantité d'hydrogène sulfuré suffisante pour que l'ammoniaque puisse être transformée en sulfure d'ammonium.

Une méthode moins bonne que la précédente est celle qui consiste à ajouter de l'acide tartrique à la dissolution de l'arséniate d'alumine dans un acide, et à précipiter dans la dissolution l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien (p. 545).

Par la calcination de l'arséniate d'alumine dans un courant de gaz hydrogène, on peut bien séparer l'alumine de la plus grande partie de l'acide arsénique qui est réduit à l'état d'arsenic métallique qui se volatilise; mais il n'est pas possible de l'en séparer complètement. Par la fusion avec le cyanure de potassium, il se produit toujours un anneau d'arsenic qui, cependant, n'est pas très fort.

Même en mélangeant l'arséniate d'alumine avec du soufre et en calcinant le mélange dans un courant de gaz hydrogène, il n'est pas possible de séparer complètement l'arsenic de l'alumine.

Séparation de l'acide arsénique et de l'acide arsénieux de l'oxyde de plomb, de la baryte, de la strontiane et de la chaux.

Les bases qui forment avec l'acide sulfurique des combinaisons qui sont insolubles dans l'eau ou dans l'alcool étendu, peuvent être séparées de l'acide arsénique, puis déterminées d'une manière très facile et très sûre. Ces bases sont : la baryte, la chaux, la strontiane et l'oxyde de plomb. Si la combinaison à analyser, qui contient en même temps l'acide arsénique et les bases indiquées, est solide, on en détermine d'abord le poids; si elle contient de l'eau, on doit, pour en déterminer le poids, la calciner faiblement avant de la peser. Après l'avoir réduite en poudre, on la traite par l'acide sulfurique, avec lequel on la fait digérer pendant quelque temps, de manière à en opérer la décomposition complète. Si, dans la combinaison, il n'existe comme base que de la baryte, on ajoute de l'eau; on sépare le sulfate de baryte par filtration, on le lave, on en détermine le poids et on en déduit celui de la baryte; on obtient ensuite très exactement la quantité de l'acide arsénique par différence. Si la base est la chaux, la strontiane ou l'oxyde de plomb, on ne doit pas, après avoir décomposé la combinaison par l'acide sulfurique, ajouter de l'eau, mais on doit ajouter de l'alcool étendu dans lequel les sulfates de ces bases sont insolubles; au contraire, l'acide arsénique qui s'est séparé et l'excès d'acide sulfurique se dissolvent. L'alcool que l'on ajoute n'a pas besoin d'être concentré, surtout lorsque c'est le sulfate de strontiane et le sulfate de plomb dont on doit effectuer la séparation. Il suffit d'ajouter un volume d'alcool égal au huitième de la liqueur. On recueille sur un filtre les sulfates, on les lave avec de l'alcool étendu, on en détermine le poids et on en déduit la quantité des bases. La quantité d'acide arsénique est obtenue par la perte; mais on peut aussi la déterminer en chassant de la liqueur l'alcool par l'évaporation à une faible chaleur, et en précipitant ensuite l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Pendant l'évaporation, on ajoute de temps en temps de l'eau pour accélérer la volatilisation de l'alcool. Lorsqu'on a décomposé la combinaison de l'acide arsénique avec la baryte par la méthode indiquée, la détermination directe de l'acide arsénique réussit surtout très bien, parce que, pour cette décomposition, on n'a pas besoin d'ajouter de l'alcool.

Mais avant de faire digérer ces arséniates avec l'acide sulfurique, il est bon, dans la plupart des cas, de commencer par les traiter par l'acide chlorhydrique, dans lequel les arséniates neutres et basiques sont tous solubles; les arséniates acides s'y dissolvent aussi, mais seulement lorsqu'ils ont été préalablement desséchés. Quelques arséniates acides, dont les bases sont des oxydes terreux ou des oxydes métalliques proprement

dits, ne se dissolvent souvent plus dans l'acide chlorhydrique concentré lorsqu'ils ont été préalablement calcinés.

Les combinaisons de l'acide arsénieux avec les quatre bases indiquées peuvent également être analysées avec la même exactitude. Après les avoir fait dessécher, on les pèse, de préférence dans une petite capsule de porcelaine ou dans un petit creuset de porcelaine tarés, et on les traite par de l'acide nitrique pur de concentration ordinaire. On évapore le tout au bain-marie à une température assez faible pour que l'acide ne subisse pas le plus faible commencement d'ébullition ; on calcine au rouge naissant la masse desséchée, puis on la pèse. On peut la calciner une seconde fois, et la peser ensuite de nouveau pour voir si le poids de la masse oxydée reste le même. Si on la calcinait trop fortement, il pourrait quelquefois se volatiliser une petite quantité d'acide arsénique sous forme d'acide arsénieux et d'oxygène. La combinaison que l'on obtient par la calcination, est décomposée par l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique de la manière qui vient d'être indiquée. Par la pesée des sulfates, on peut déterminer toutes les parties constituantes de la combinaison à analyser, même la quantité d'eau : tous les arsénites contiennent, en effet, une certaine quantité d'eau. Le poids des sulfates permet d'obtenir la quantité de la base ; si l'on retranche la quantité de la base de la quantité de la masse oxydée après sa calcination, on obtient la quantité d'acide arsénique que contient cette masse, et on en déduit la quantité d'acide arsénieux que contenait la combinaison. La différence entre la quantité de la combinaison à analyser que l'on a employée et la somme des quantités de base et d'acide arsénieux trouvées, donne la quantité d'eau.

Les combinaisons de l'acide arsénique et de l'acide arsénieux avec les quatre bases indiquées peuvent aussi très bien être décomposées au moyen de l'acide nitrique et du mercure, conformément à la méthode qui a été indiquée page 546. On obtient les bases à l'état de nitrates. Si c'est avec l'oxyde de plomb que l'acide arsénique était combiné, on n'a besoin que d'évaporer la dissolution de nitrate de plomb, et de calciner la masse desséchée jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids : on obtient ainsi de l'oxyde de plomb pur. Si l'acide arsénique était en combinaison avec les oxydes alcalino-terreux, on doit évaporer la dissolution des nitrates, et calciner la masse desséchée jusqu'à ce que tout le mercure en soit séparé ; on sature ensuite les oxydes alcalino-terreux par l'acide sulfurique, et on chasse l'excès d'acide sulfurique par une calcination au rouge faible.

Les combinaisons des oxydes alcalino-terreux avec l'acide arsénique peuvent, lorsqu'on les traite par le chlorure d'ammonium, être décomposées conformément à ce qui a été indiqué pour la séparation du bioxyde d'étain et des oxydes alcalins (page 403), et à ce qui sera indiqué plus loin pour la séparation de l'acide arsénique et des oxydes alcalins. Mais la séparation des oxydes alcalino-terreux est plus difficile que la séparation des oxydes alcalins ; il faut plusieurs traitements, souvent cinq traitements par le chlorure d'ammonium, pour transformer complètement l'oxyde alcalino-

terreux en chlorure. — L'arséniate de plomb, au contraire, ne peut pas être décomposé par le chlorure d'ammonium.

Séparation de l'acide arsénique et de l'acide arsénieux des oxydes alcalins.

La séparation des acides de l'arsenic et des oxydes alcalins pourrait bien être opérée au moyen du gaz hydrogène sulfuré ; mais on réussit mieux à l'opérer en traitant la combinaison par l'acide nitrique et le mercure, conformément à ce qui a été indiqué page 546. Dans la dissolution nitrique des oxydes alcalins, on peut séparer d'abord, au moyen de l'acide sulfurique, la plus grande partie du protoxyde de mercure qui y est dissous, et déterminer ensuite la quantité d'oxyde alcalin. — On réussit très bien à opérer la séparation de l'acide arsénique et des oxydes alcalins dans un arséniate alcalin à l'état solide en réduisant en poudre l'arséniate alcalin, et en mélangeant cette poudre avec trois fois environ autant de nitrate basique de protoxyde de mercure ; on agite ensuite le mélange avec une petite quantité d'eau, de manière à en former une bouillie ; on ajoute une plus grande quantité d'eau, et on filtre après un contact de douze heures. Dans la liqueur filtrée, on sépare le protoxyde de mercure au moyen de l'acide chlorhydrique ou du gaz hydrogène sulfuré, et on détermine l'oxyde alcalin de préférence à l'état de sulfate. Si l'on veut déterminer dans l'arséniate de protoxyde de mercure la quantité d'acide arsénique, on doit le décomposer par le sulfure d'ammonium.

Cette méthode doit être préférée à la méthode dans laquelle on sépare l'acide arsénique des oxydes alcalins au moyen d'une dissolution d'acétate de plomb. Dans cette dernière, on dissout l'arséniate alcalin dans l'eau, et on y ajoute un excès de dissolution d'oxyde de plomb. L'acide arsénique est précipité à l'état d'arséniate de plomb qui est insoluble dans l'acide acétique. On recueille le précipité sur un filtre. Dans la liqueur filtrée, on peut précipiter l'excès de plomb à l'état de sulfure de plomb au moyen du gaz hydrogène sulfuré ; mais ce qui vaut mieux et ce qui présente bien moins de difficulté, c'est d'ajouter à la dissolution une dissolution de carbonate d'ammoniaque ; l'excès de plomb est alors précipité à l'état de carbonate. On évapore jusqu'à siccité la liqueur que l'on sépare du carbonate de plomb par filtration, et on calcine le résidu. On obtient ainsi l'oxyde alcalin à l'état de carbonate. Si l'on ne peut pas en déterminer le poids avec une grande exactitude, comme cela se présente, par exemple, lorsque le carbonate alcalin est du carbonate de potasse, on le traite par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. — La quantité d'acide arsénique peut être obtenue par la perte, à moins que l'on ne veuille en opérer la détermination en traitant l'arséniate de plomb par la méthode indiquée page 558 ; mais il est alors nécessaire que la dissolution d'arséniate alcalin ne contienne pas d'acide chlorhydrique, parce que le sulfate de plomb contiendrait du chlorure de plomb.

La méthode la meilleure, la plus simple et la plus facile pour déterminer

dans les arsénates alcalins la quantité d'oxyde alcalin, est de les mélanger avec du chlorure d'ammonium et de calciner le mélange. On opère, dans ce cas, comme pour la séparation du bioxyde d'étain et des oxydes alcalins (page 403). La décomposition des arsénates alcalins par le chlorure d'ammonium s'effectue, du reste, par ce moyen bien plus facilement que celle des stannates et des antimoniates alcalins. Ordinairement la décomposition est complète après un seul traitement par le chlorure d'ammonium. L'oxyde alcalin peut être déterminé avec exactitude à l'état de chlorure.

SÉPARATION DE L'ARSENIC DANS SES ALLIAGES AVEC LES AUTRES MÉTAUX.

Lorsqu'on veut analyser une combinaison d'arsenic avec les autres métaux, on peut séparer la plupart de ces métaux de l'arsenic au moyen du soufre, conformément à la méthode qui a été indiquée page 551 ; mais on peut aussi l'effectuer au moyen du gaz chlore, en opérant comme il a été indiqué page 425 pour séparer par la même méthode l'antimoine des métaux dont les chlorures ne sont pas volatils. La description de cette méthode et de l'appareil que l'on doit employer se trouve page 296. Les alliages de l'arsenic ne peuvent cependant pas être décomposés par le chlore aussi facilement que les combinaisons que le sulfure d'arsenic et le sulfure d'antimoine forment avec les autres sulfures, et dont la décomposition au moyen du gaz chlore sera examinée plus loin à l'article SOUFRE. Lorsqu'on emploie pour l'analyse seulement quelques grammes d'un alliage quelconque d'arsenic, et lorsque, après les avoir introduits dans la boule de l'appareil, on y fait passer du gaz chlore pendant un jour entier, il reste encore dans la boule une portion de l'alliage qui n'a pas été décomposée. Si, par suite, on traite par l'eau les chlorures métalliques non volatils afin de les dissoudre lorsqu'ils y sont solubles, la portion de la combinaison qui n'a pas été décomposée reste insoluble ; on doit en déterminer la quantité, et la retrancher du poids de la quantité de combinaison que l'on a employée. C'est précisément à cause de la lenteur de la décomposition des arséniures par le chlore que l'on doit employer cette méthode seulement lorsque les oxydes des métaux contenus dans l'alliage ne peuvent être séparés des acides de l'arsenic, ni par le gaz hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium. Si, au contraire, il en est ainsi, on dissout l'alliage dans l'acide nitrique, dans l'eau régale ou dans l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse ; puis on traite la dissolution par les méthodes indiquées précédemment.

Séparation de l'arsenic et de l'étain.

On ne connaissait autrefois aucune méthode qui permit d'effectuer d'une manière certaine la séparation de l'arsenic et de l'étain ; mais, dans ces

derniers temps, on a proposé plusieurs méthodes au moyen desquelles on peut obtenir des résultats exacts.

Lorsque les deux métaux sont à l'état métallique et lorsqu'on veut les séparer l'un de l'autre, on ne peut pas, par une simple calcination, séparer de l'étain la totalité de l'arsenic, même lorsqu'on opère la calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène ou de gaz acide carbonique. Une portion de l'arsenic est retenue très fortement par l'étain.

Si les deux métaux ont été complètement oxydés et si on traite à une température élevée par le gaz hydrogène l'arséniat de bioxyde d'étain qui s'est produit, il est très facile d'opérer ainsi la réduction de ce sel et de séparer l'arsenic de l'étain réduit; mais cet étain retient encore de l'arsenic, même lorsque, pour opérer la réduction, on a employé une chaleur très intense.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'acide nitrique un alliage d'étain et d'arsenic, la totalité de l'arsenic se transforme en acide arsénique et se combine, ainsi que *Levol* l'a reconnu, avec le bioxyde d'étain pour former de l'arséniat de bioxyde d'étain, pourvu que la proportion d'arsenic contenue dans l'alliage ne s'élève pas à plus de 5 pour 100. Dans la liqueur acide, on ne peut plus découvrir aucune trace d'arsenic. Après la dessiccation, la combinaison insoluble ressemble à du verre grossièrement pilé; par la calcination, elle devient noire. La proportion d'arsenic peut même s'élever à 8 pour 100, sans que l'acide nitrique contienne de l'acide arsénique ou de l'acide arsénieux; mais si la proportion d'arsenic est encore plus grande, l'excès est dissous par l'acide nitrique.

Levol s'est fondé sur ce fait pour établir une méthode de séparation de l'étain et de l'arsenic, qui a seulement le grand inconvénient que l'on obtient l'arsenic, non par une seule, mais par plusieurs opérations.

Après avoir réduit l'alliage en parcelles aussi ténues que possible, *Levol* le soumet à l'action d'un acide nitrique un peu concentré, mais en ayant soin d'opérer à la température ordinaire seulement, afin qu'il ne puisse se former d'abord que du protoxyde d'étain que l'on transforme plus tard par oxydation en bioxyde d'étain en faisant bouillir le tout. On sépare ensuite l'arséniat de bioxyde d'étain en le recueillant sur un filtre, et on détermine dans la liqueur nitrique filtrée l'arsenic qui y est dissous.

Après avoir desséché, puis pesé, l'arséniat de bioxyde d'étain, on le place dans une nacelle de verre que l'on introduit dans un tube de verre assez large, et on le soumet à l'action d'un courant de gaz hydrogène que l'on fait passer sur la combinaison, en ayant soin de maintenir le tube au rouge sombre au moyen d'un feu de charbon. Pour être sûr que l'hydrogène employé est bien exempt d'arsenic, on commence par le faire passer au travers d'une dissolution de nitrate d'argent. Il se sublime de l'arsenic métallique qui se dépose sur la partie froide du tube en formant un anneau d'arsenic métallique, tandis que l'étain, qui est du reste aussi réduit, se présente sous la forme de petits globules fondus. On sépare, au moyen d'un trait de lime, la portion du tube sur laquelle l'arsenic s'est déposé, on la pèse;

on dissout l'arsenic, et on pèse de nouveau la portion du tube; la différence de poids indique la quantité d'arsenic. — Le courant de gaz hydrogène, en se dégageant, doit évidemment entraîner une très petite quantité d'hydrogène arsénié; mais *Levol* ne prescrit pas, bien qu'à tort, d'en opérer la détermination; il serait cependant bon d'en tenir compte. On pourrait réussir à en effectuer la détermination en faisant passer le gaz sur un poids déterminé de cuivre métallique que l'on porterait au rouge, et sur lequel on ferait passer aussi, sous forme de vapeurs, tout l'arsenic obtenu, afin d'avoir en une seule fois la totalité de l'arsenic volatilisé. La manière dont cette opération doit être conduite, a été indiquée dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 419).

On dissout dans l'acide chlorhydrique les globules d'étain arsenical, et on fait passer le mélange d'hydrogène et d'hydrogène arsénié qui se dégage, d'abord dans une dissolution d'hydrate de potasse pour en séparer tout le gaz chlorhydrique qui pourrait y être mélangé, puis dans une dissolution de nitrate d'argent dans laquelle l'arsenic se dissout sous forme d'acide arsénieux, tandis qu'il se précipite de l'argent métallique.

Dans la dissolution chlorhydrique de l'étain, il reste une petite quantité d'hydrogène arsénié solide, insoluble, que l'on doit bien laver, afin d'en séparer toute trace de protochlorure d'étain. On le traite ensuite sur le filtre par quelques gouttes d'acide nitrique, afin d'en opérer la dissolution.

Dans la dissolution de nitrate d'argent, on précipite, au moyen de la dissolution d'un chlorure alcalin, l'oxyde d'argent à l'état de chlorure d'argent. La dissolution filtrée qui contient de l'acide arsénieux, est alors réunie avec la dissolution de l'hydrogène arsénié solide. Dans la réunion des deux liqueurs, on précipite ensuite l'arsenic au moyen de l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure d'arsenic, que *Levol* détermine à l'état de sulfure As_2S_3 . — *Berzelius* a fait observer qu'il serait avantageux de faire passer sur du cuivre porté à une température rouge, le gaz hydrogène arsénié qui se dégage par l'action de l'acide chlorhydrique, afin d'y déterminer la quantité d'arsenic qu'il contient. On doit, du reste, toujours déterminer la petite quantité d'arsenic contenue dans l'hydrogène arsénié solide qui reste comme résidu à l'état insoluble après le traitement par l'acide chlorhydrique.

Levol emploie aussi la méthode qu'il a décrite, pour déterminer dans le cuivre la petite quantité d'arsenic qui peut s'y trouver. Dans ce but, il dissout dans l'acide nitrique le cuivre impur, et il ajoute à la dissolution une quantité de nitrate de protoxyde d'étain récemment préparé, qui soit assez considérable pour que, après l'ébullition, le bioxyde d'étain qui s'est formé, puisse opérer la précipitation de la totalité de l'arsenic à l'état d'arséniate de bioxyde d'étain, que l'on analyse ensuite par la méthode indiquée.

Lorsque l'étain du commerce contient une très petite quantité d'arsenic, mais ne contient aucun autre métal, on peut le dissoudre immédiatement dans l'acide chlorhydrique et déterminer la proportion d'arsenic qui

existe, d'une part, dans le gaz hydrogène arsénié qui se dégage, et, d'autre part, dans l'hydrogène arsénié solide qui est resté insoluble. Mais comme l'étain du commerce contient toujours en même temps de petites quantités de cuivre et de plomb, on doit le traiter par l'acide nitrique; le bioxyde d'étain reste insoluble, ainsi que la totalité de l'arsenic qui a été transformé en acide arsénique. On traite le résidu par la méthode indiquée.

Au lieu de la méthode de séparation de l'arsenic et de l'étain qui a été donnée par *Levol* et qui est la première qui ait été proposée, on se sert actuellement d'une autre méthode qui donne un résultat plus rapide et en même temps très exact.

Pour analyser un alliage d'étain et d'arsenic, on le réduit à un état de très grande division; on le mélange dans un creuset de porcelaine qui ne soit pas trop petit, avec cinq parties de carbonate de soude bien desséché et une quantité égale de soufre; puis on fait fondre le mélange au-dessus d'une lampe à une température qui ne soit pas trop élevée. Lorsque le mélange a pris une couleur brun foncé et ne se boursoufle plus, on l'expose à une température rouge intense, et on l'y maintient jusqu'à ce que la masse soit devenue entièrement fluide et ne produise plus aucune bulle. La fusion peut parfaitement être opérée sans que le creuset soit attaqué. Après le refroidissement, la masse est complètement soluble dans l'eau; cependant il reste quelquefois un très petit résidu de sulfure de fer qui a pu provenir tant d'une certaine quantité de fer contenue dans l'alliage, que du fer qui a pu être introduit dans la masse par la réduction de l'alliage à l'état de limaille au moyen de la lime dont il s'est détaché. On peut recueillir sur un filtre cette trace de sulfure de fer, et la laver avec de l'eau pure. Après le lavage, on la calcine au contact de l'air, et on la transforme en sesquioxyde de fer dont on peut déduire la proportion du fer, que l'on retranche ensuite du poids de l'alliage. La liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de fer est additionnée d'une grande quantité d'eau, puis saturée avec précaution par l'acide chlorhydrique étendu, qui produit un précipité de sulfure d'étain et de sulfure d'arsenic qui est volumineux et de couleur brun rougeâtre. On chauffe le tout à une température très peu élevée, en continuant jusqu'à ce que l'odeur d'hydrogène sulfuré ait suffisamment disparu; puis on recueille le précipité sur un filtre pesé d'avance. On le lave d'abord avec de l'eau à laquelle on a ajouté une très petite quantité d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure. On le dessèche jusqu'à ce qu'il soit réduit à un très petit volume; puis on le maintient dans un creuset de platine à une température de 100 degrés, jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids.

Si, au lieu d'acide chlorhydrique, on a employé l'acide sulfurique pour opérer la précipitation des sulfures, le précipité est bien plus volumineux; la dessiccation du précipité exige alors un temps bien plus long. En outre, le filtre est attaqué bien plus énergiquement par l'acide sulfurique que par l'acide chlorhydrique.

Après avoir desséché, puis pesé le sulfure, on en introduit une portien

dans une boule de verre pesée d'avance à laquelle on a soudé des deux côtés des tubes de diamètres différents. Le diamètre du tube, qui doit être placé du côté de l'appareil à dégagement, peut être petit; mais le diamètre de l'autre doit s'élever à près d'un centimètre, afin qu'il ne se bouche pas. On en détermine le poids conjointement avec les sulfures que l'on a introduits dans son intérieur, et on recourbe le second tube de verre de manière qu'il forme un angle droit, ou plutôt un angle un peu obtus; puis on introduit la partie recourbée dans une liqueur ammoniacale que l'on a placée dans un récipient semblable à celui qui a été représenté page 296 comme faisant partie de l'appareil que l'on doit employer pour les décompositions par le chlore gazeux. On met ensuite le tube à boule en communication avec un appareil qui puisse donner naissance à un dégagement de gaz hydrogène sulfuré que l'on a soin de faire passer d'abord au travers d'un tube à chlorure de calcium pour le dessécher.

Lorsque tout l'appareil est plein de gaz hydrogène sulfuré, on chauffe la boule, d'abord très légèrement, puis plus fortement, en élevant graduellement la température. Il se sublime du sulfure d'arsenic et du soufre que l'on doit chasser plus loin du côté de la liqueur ammoniacale, en se servant pour cela d'une petite lampe. Le sulfure d'arsenic se dissout dans l'ammoniaque, tandis que le soufre, soit qu'il arrive au contact de l'ammoniaque à l'état de soufre en vapeurs ou à l'état de soufre liquide, se sépare; cependant, à mesure que l'ammoniaque est transformée en sulfure d'ammonium par l'action du gaz hydrogène sulfuré, le soufre qui s'est d'abord séparé se dissout également. On continue à chauffer les sulfures et à faire passer en même temps le gaz, tant qu'il se produit une petite quantité de sublimé jaune. Pour pouvoir bien juger s'il s'en produit encore, on chasse du côté du récipient le sublimé qui se trouve dans le tube de verre, et on chauffe la boule un peu moins fortement. S'il ne se dépose de nouveau aucune trace de sublimé, cela indique que l'opération est terminée. On ne doit pas chauffer la boule trop fortement, parce que le gaz hydrogène sulfuré serait alors lui-même en partie décomposé, ce qui déterminerait la séparation d'une certaine quantité de soufre qui, en se déposant, pourrait faire croire que l'opération n'est pas encore terminée.

Après le refroidissement complet de l'appareil, on effectue, au moyen d'un trait de lime, la section du tube qui contient une portion du sublimé, en ayant soin d'opérer cette section à proximité de la boule. Le contenu du tube ne peut être séparé du verre, ni par le lavage, ni par aucun moyen mécanique; on concasse le tube en plusieurs morceaux que l'on met dans une dissolution d'hydrate de potasse. Par l'action de la chaleur, le sublimé se dissout avec la plus grande facilité. On lave les morceaux du tube, on réunit la liqueur avec la dissolution ammoniacale qui se trouve dans le récipient, et on sursature avec précaution le tout par l'acide chlorhydrique. Sans séparer par filtration le précipité qui s'est produit, on ajoute peu à peu du chlorate de potasse et on chauffe très légèrement. L'arsenic s'oxyde et se transforme ainsi en acide arsénique, tandis que la plus grande partie du

soufre reste insoluble. Lorsqu'on s'aperçoit que, dans la partie qui ne s'est pas oxydée, il n'y a que du soufre et qu'il n'y existe plus d'arsenic, on filtre (pour plus de sûreté, on peut oxyder ce soufre en le chauffant avec du carbonate et du nitrate alcalins, en se conformant à ce qui a été indiqué antérieurement, afin de voir s'il ne contient plus d'arsenic). On sursature par l'ammoniaque la liqueur filtrée, et on y précipite l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien que l'on dessèche à 100 degrés; on en détermine ensuite le poids et de ce poids, on déduit la quantité d'arsenic.

Le résidu contenu dans la boule est de couleur brun-noir, et est composé de sulfure d'étain. On ne peut pas déduire de son poids la quantité d'étain : en effet, il contient toujours un peu plus de soufre qu'il ne devrait en contenir s'il était formé de sulfure SnS. Il faut donc transvaser ce sulfure de la boule dans un petit creuset de porcelaine taré, l'humecter avec une petite quantité d'acide nitrique et le griller avec précaution, afin de le transformer en bioxyde d'étain, en se conformant aux indications qui ont été données page 386. On doit chauffer jusqu'à ce que le poids du bioxyde d'étain ne change plus; de ce poids, on déduit ensuite la quantité de l'étain. — On peut aussi opérer le grillage du sulfure d'étain dans la boule même en la chauffant, et en y faisant passer en même temps un courant d'air atmosphérique. Il est vrai que l'on ne peut pas, dans ce cas, humecter le sulfure d'étain avec de l'acide nitrique; mais en prolongeant suffisamment le grillage, on peut également obtenir une oxydation complète du sulfure d'étain. Si, au lieu d'air atmosphérique, on fait passer du gaz oxygène sur le sulfure d'étain, en ayant soin de le chauffer, il ne reste avec l'oxyde d'étain aucune trace de soufre ni d'acide sulfurique. — Des quantités d'arsenic et d'étain contenues dans une portion des sulfures, on déduit les quantités d'arsenic et d'étain contenues dans la quantité totale de ces sulfures.

Cette méthode donne des résultats très exacts, pourvu que l'on opère avec tant soit peu de précaution.

Elsner avait proposé d'opérer la séparation de l'étain et de l'arsenic en traitant la dissolution de ces deux métaux par le gaz hydrogène sulfuré, et en les transformant ainsi en sulfures que l'on traiterait ensuite par le gaz hydrogène. Mais les deux sulfures sont de cette manière réduits en partie, et l'étain qui reste comme résidu contient de l'arsenic que l'on ne peut pas en séparer par volatilisation au moyen de la chaleur seule.

Si l'on traitait immédiatement un alliage d'étain et d'arsenic par le gaz hydrogène sulfuré, afin de transformer les deux métaux en sulfures que l'on séparerait en les calcinant dans un courant de gaz hydrogène sulfuré, on n'atteindrait que très incomplètement le but proposé; enfin on ne peut opérer qu'incomplètement de cette manière la transformation de ces métaux en sulfures.

Mais si les deux métaux sont à l'état d'oxydes, on peut très bien calciner immédiatement les oxydes dans le gaz hydrogène sulfuré en opérant de la

même manière que pour les sulfures. Cette méthode donne même des résultats aussi exacts que lorsqu'on transforme d'abord les métaux en sulfures.

Au lieu de faire fondre l'alliage avec un mélange de carbonate de soude et de soufre, on peut donc, après l'avoir réduit à un état de très grande division, le traiter par l'acide nitrique afin de l'oxyder. On peut très bien exécuter cette opération dans un creuset de porcelaine d'une contenance de 80 à 90 grammes, en ayant soin de verser goutte à goutte l'acide nitrique sur la substance préalablement réduite à un état de très grande division; pendant l'expérience, le creuset doit être couvert avec un verre de montre. On continue à ajouter l'acide goutte à goutte jusqu'à ce que la réaction qui se produit cesse d'être vive, et jusqu'à ce que l'alliage se soit transformé en une poudre blanche, sèche. On ajoute ensuite une quantité encore plus grande d'acide nitrique afin que l'oxydation soit complète, et on évapore le tout au bain-marie jusqu'à siccité. On transvase, dans un petit creuset de platine taré, les oxydes dont se compose le résidu de la dessiccation; on lave soigneusement le creuset de porcelaine avec de l'eau; on évapore au bain-marie et on dessèche au bain d'air à 100 degrés, en y maintenant la substance jusqu'à ce que son poids ne se modifie plus. On en prend alors un poids déterminé que l'on introduit dans le tube à boule, en se conformant aux indications données page 564 et que l'on traite par le gaz hydrogène sulfuré, en opérant tout à fait de la même manière qu'on l'a indiqué pour les sulfures.

Lorsque, dans la séparation de l'étain et de l'arsenic, on veut déterminer directement la quantité de l'étain seulement et obtenir la quantité de l'arsenic par la perte, on peut opérer de la manière suivante : On effectue l'oxydation de l'alliage au moyen de l'acide nitrique dans un creuset de porcelaine, conformément à ce qui a été indiqué; on transporte les oxydes à l'état sec dans un creuset de porcelaine plus petit, et on chauffe un peu pour chasser l'acide nitrique. On nettoie le grand creuset avec une dissolution de carbonate de soude; puis on évapore de nouveau le tout au bain-marie jusqu'à siccité dans le petit creuset. On ajoute à la masse desséchée cinq à six parties de cyanure de potassium et on fait fondre le mélange, ce qui détermine la volatilisation de l'arsenic à mesure qu'il se réduit. Si l'on traite ensuite par l'eau la masse fondue, il reste un résidu gris insoluble. La liqueur que l'on en sépare en filtrant, sursaturée par l'acide sulfurique étendu, laisse dégager une grande quantité d'acide cyanhydrique et donne un précipité de bioxyde d'étain. Dans la liqueur qui contient du bioxyde d'étain, on fait passer du gaz hydrogène sulfuré, et on précipite ainsi tout l'étain à l'état de sulfure d'étain. — Le résidu gris, qui contient de l'étain métallique et de l'oxyde d'étain, est traité à chaud par l'acide nitrique qui en détermine l'oxydation; si on le fait ensuite chauffer avec de l'acide chlorhydrique, il ne devient pas soluble dans l'eau, ce qui vient de ce que, par la fusion avec le carbonate de soude, on a produit la modification du bioxyde d'étain qui résiste à l'action de presque tous les

réactifs, et qui ne peut être transformée en sulfure d'étain que par l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré (ANALYSE QUALITATIVE, page 251). On étend d'eau le tout, et on fait passer pendant quelque temps du gaz hydrogène sulfuré. Les deux précipités obtenus, qui, du reste, ne paraissent pas jaunes, mais paraissent rouge-brun, sont recueillis sur un même filtre; on les lave, on les dessèche au contact de l'air, puis on les transforme en bioxyde d'étain. Lorsque la quantité de sulfure d'étain obtenue est considérable, on fait souvent bien, après avoir calciné le sulfure d'étain, de l'humecter avec une petite quantité d'acide nitrique, et de le calciner ensuite avec précaution, en y ajoutant un peu de carbonate d'ammoniaque.

Dans la fusion de la masse avec le cyanure de potassium, on doit avoir soin que la masse oxydée ne contienne pas d'acide nitrique, ou n'en contienne qu'une quantité aussi petite que possible, parce que, sans cela, il se produirait une réaction très vive lorsqu'on ferait fondre la masse avec le cyanure de potassium.

On obtient bien, par cette méthode, un bioxyde d'étain qui est entièrement exempt d'arsenic; mais comme, par suite de la présence de l'arsenic, on ne peut pas opérer la fusion dans un creuset de platine, on doit employer un creuset de porcelaine qui, même lorsqu'il est de bonne qualité, est légèrement attaqué. C'est par cette raison, et par cette raison seulement, que l'on obtient un peu plus de bioxyde d'étain que l'on ne devrait en obtenir: en effet, ce bioxyde d'étain contient une petite quantité de la matière du creuset, et comme il ne peut pas être dissous dans l'acide chlorhydrique, on ne peut pas l'en séparer complètement. On peut cependant déterminer la quantité de la matière du creuset qui est mélangée au bioxyde d'étain en pesant le creuset de porcelaine avant et après la fusion (page 227). Du reste, en effectuant la fusion avec précaution, on peut arriver à ce que la quantité de matière étrangère que contient le bioxyde d'étain soit très faible, et souvent même à ce qu'elle ne s'élève qu'à moins de 1 pour 100, en sorte qu'on peut employer cette méthode dans quelques cas, à cause de sa facilité d'exécution.

On ne peut pas, en opérant comme pour l'analyse des combinaisons oxydées de l'arsenic et de l'étain, séparer l'un de l'autre les sulfures de ces deux métaux au moyen du cyanure de potassium: en effet, par la fusion avec le cyanure de potassium, le sulfure d'arsenic ne peut pas être complètement réduit à l'état métallique (ANALYSE QUALITATIVE, page 385).

Dans un alliage d'arsenic et d'étain, l'arsenic peut, du reste, être facilement déterminé par différence de la manière suivante; Après avoir transformé les deux métaux, étain et arsenic, en sulfures, on met ces sulfures dans un creuset de porcelaine, et on les porte au rouge en faisant passer en même temps dans le creuset un courant de gaz hydrogène sulfuré. On peut se servir pour cela de l'appareil qui a été représenté page 105, en observant cependant que l'on doit dessécher le gaz hydrogène sulfuré au moyen du chlorure de calcium, et non au moyen de l'acide sulfurique concentré qui le décomposerait.—Si, dans la combinaison, les deux métaux sont à l'état d'oxydes,

on mélange cette combinaison dans le creuset de porcelaine avec du soufre en poudre, et on calcine ensuite le mélange dans le courant de gaz hydrogène sulfuré. L'arsenic se volatilise complètement à l'état de sulfure d'arsenic, tandis que le sulfure d'étain reste comme résidu ; on ne peut cependant pas déduire du poids de ce sulfure d'étain la quantité d'étain ; il faut le transformer en bioxyde d'étain. Si, dans la combinaison, l'étain et l'arsenic sont à l'état métallique, et si cette combinaison peut être pulvérisée ou concassée, on peut faire fondre avec du soufre, dans le creuset de porcelaine, l'alliage préalablement pulvérisé ou concassé, et calciner la masse fondue dans le courant de gaz hydrogène sulfuré. Mais si l'alliage ne peut pas être concassé, il faut en effectuer l'oxydation de la manière indiquée page 566, et, après avoir calciné légèrement la masse oxydée, il faut la mélanger dans le creuset de porcelaine avec du soufre, puis calciner le mélange dans le courant de gaz hydrogène sulfuré.

Bunsen a proposé pour séparer l'étain de l'arsenic une autre méthode, qui s'appuie sur ce que le sulfure d'arsenic à l'état humide peut être dissous par une dissolution de sulfite acide de potasse, tandis qu'il n'en est pas de même pour le sulfure d'étain. Cette méthode peut surtout très bien être employée lorsque les deux sulfures sont en dissolution dans un excès de sulfure alcalin, ainsi que cela a lieu lorsqu'on a fait fondre avec du carbonate alcalin et du soufre les combinaisons qui, outre l'étain et l'arsenic, contiennent encore d'autres oxydes alcalins. On traite par l'eau la masse fondue ; on filtre pour séparer les sulfures insolubles, puis on additionne d'un grand excès de dissolution aqueuse d'acide sulfureux la liqueur filtrée qui contient le sulfure d'étain et le sulfure d'arsenic : il se produit ainsi un précipité que l'on fait digérer avec la liqueur, en chauffant le tout au bain-marie ; puis on fait bouillir le tout jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux et les deux tiers environ de l'eau soient chassés. Le sulfure d'étain reste insoluble, tandis que le sulfure d'arsenic se dissout sous forme d'arsénite et d'hyposulfite alcalin.

Pour opérer le lavage du sulfure d'étain insoluble, on doit observer plusieurs précautions. Si on le lave avec de l'eau pure, la liqueur passe trouble au travers du filtre et bouche les pores du filtre. Pour échapper à cet inconvénient, *Bunsen* propose d'opérer le lavage avec une dissolution concentrée de chlorure de sodium, et de séparer ensuite le chlorure de sodium par le lavage avec une dissolution d'acétate d'ammoniaque qui contienne un petit excès d'acide acétique. Mais, même ainsi, on ne peut pas échapper à l'inconvénient indiqué : malgré cela, la dissolution passe trouble au travers du filtre ; en outre, il est difficile de séparer entièrement le chlorure de sodium du sulfure d'étain, en sorte que, par le grillage, on obtient un oxyde d'étain qui contient du chlorure de sodium. *Bunsen* avait proposé aussi d'omettre le lavage avec la dissolution de chlorure de sodium, et de laver le précipité seulement avec de l'acétate d'ammoniaque. Mais dans une dissolution de ce sel, même lorsqu'on l'a rendue acide en y ajoutant de l'acide acétique, l'acide arsénieux ne peut plus être complètement pré-

cipité par le gaz hydrogène sulfuré : en effet, l'acétate d'ammoniaque est décomposé partiellement par le gaz hydrogène sulfuré en acide acétique libre et en sulfure d'ammonium qui redissout le sulfure d'arsenic précipité. On ne doit donc pas ajouter aux liqueurs de l'analyse l'eau de lavage qui a servi à séparer le chlorure de sodium. L'acétate d'ammoniaque qui est resté dans le précipité, et qui provient de l'eau de lavage, se volatilise pendant la dessiccation du filtre, en sorte que le sulfure d'étain reste comme résidu à l'état de pureté, et peut être transformé par le grillage en bioxyde d'étain dont on peut déterminer le poids. — Tandis que le sulfure d'antimoine et le sulfure d'étain peuvent très bien être séparés par une méthode analogue que l'on indiquera plus loin (page 577), cette méthode présente des difficultés lorsqu'on l'applique à la séparation du sulfure d'étain et du sulfure d'arsenic.

Après avoir séparé l'étain de l'arsenic par un procédé quelconque, il est bon d'analyser le bioxyde d'étain obtenu après en avoir déterminé le poids, pour voir s'il contient encore de l'arsenic. La meilleure manière d'opérer est de mélanger avec un peu de cyanure de potassium une petite quantité de ce bioxyde d'étain, et de faire chauffer le tout, au moyen d'une petite lampe; dans un petit tube d'un verre peu fusible fermé à une de ses extrémités. Si le bioxyde d'étain contient une petite quantité d'arsenic, il se produit dans la partie froide du tube un anneau d'arsenic métallique; mais lorsqu'on a séparé avec soin l'étain de l'arsenic par les méthodes indiquées, et lorsque surtout, après les avoir transformés en sulfures, on a séparé le sulfure d'étain du sulfure d'arsenic par sublimation dans une atmosphère de gaz hydrogène sulfuré, on trouve que le bioxyde d'étain obtenu est complètement exempt d'arsenic.

Les autres méthodes qui ont été proposées pour opérer la séparation de l'étain et de l'arsenic, ne donnent pas des résultats exacts. On a déjà fait remarquer précédemment (page 561) qu'on ne peut pas opérer la séparation des deux métaux au moyen de l'acide nitrique, parce que le bioxyde d'étain qui se produit peut contenir une partie et souvent même la totalité de l'arsenic contenu dans l'alliage. Si, d'autre part, après avoir dissous dans l'eau régale l'alliage des deux métaux, on étend la dissolution d'une grande quantité d'eau (cinquante fois son volume), et on essaye de précipiter, au moyen de l'acide sulfurique, le bioxyde d'étain dissous, le précipité de sulfate de bioxyde d'étain contient encore une grande quantité d'arsenic. Il ne convient pas non plus d'ajouter du carbonate de chaux à la dissolution de l'alliage des deux métaux dans l'eau régale, afin d'en précipiter ainsi le bioxyde d'étain, lors même que l'on a ajouté une grande quantité de chlorure d'ammonium qui ne met aucun obstacle à la précipitation complète de l'oxyde par le carbonate de chaux, mais qui empêche la précipitation de l'arsénite et de l'arséniat de chaux. Le bioxyde d'étain précipité contient, malgré cela, une petite quantité d'arsenic qui, du reste, est peu considérable. La précipitation des deux métaux par le carbonate de baryte ne réussit pas mieux.

Séparation de l'arsenic et de l'antimoine.

La séparation de l'arsenic et de l'antimoine présente, comme celle de l'arsenic et de l'étain, un certain degré de difficulté. Si cependant les deux métaux se trouvent tous deux ensemble à l'état métallique dans une combinaison, et si la combinaison ne contient pas en même temps d'autres métaux, on peut, par une simple calcination à l'abri du contact de l'air, séparer l'antimoine de l'arsenic : en effet, ce dernier se volatilise. Mais l'antimoine et le bismuth sont peut-être les seuls métaux dont on puisse séparer la totalité de l'arsenic par une simple calcination.

Pour séparer l'arsenic de l'antimoine, le meilleur moyen est donc de les calciner dans une atmosphère de gaz acide carbonique. On ne doit pas opérer cette calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène, parce qu'il pourrait toujours ainsi se volatiliser une petite quantité d'antimoine à l'état de gaz hydrogène antimonié. On peut, pour cette calcination, chauffer l'alliage dans un creuset de porcelaine, et se servir d'un appareil comme celui qui est représenté page 178 ; on obtient cependant des résultats plus exacts en calcinant l'alliage dans une boule de verre, et en se servant de l'appareil qui est représenté dans la figure 10 ci-jointe. Lorsque

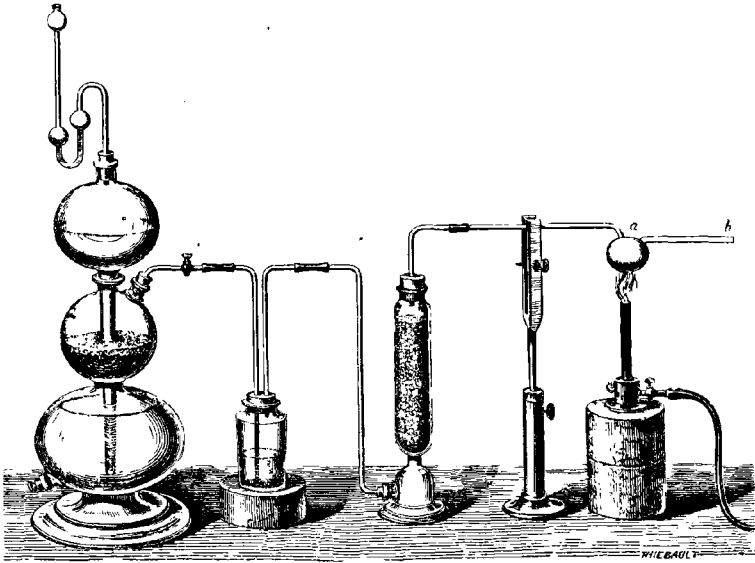


Fig. 10.

la quantité d'arsenic est considérable, on doit avoir bien soin que le tube de verre *ab*, qui est soudé à la boule *a*, ne soit pas d'un trop petit diamètre. Aussitôt que l'appareil est plein de gaz acide carbonique, on chauffe la boule de verre *a*, et on continue à chauffer tant qu'il se dépose

de l'arsenic dans le tube *ab*. Au moyen d'une petite lampe, on chasse l'arsenic hors du tube *ab*, de manière que ce tube soit parfaitement net. Lorsque l'arsenic est complètement expulsé du tube, on laisse refroidir la boule de verre, en ayant soin de continuer à faire passer du gaz acide carbonique jusqu'à ce que la boule soit entièrement refroidie. On pèse ensuite la boule avec l'antimoine qui y est resté, et on obtient la quantité de l'arsenic par différence. On doit avoir soin de ne pas chauffer trop fortement, afin qu'il ne puisse pas se volatiliser une petite quantité d'antimoine. On comprend du reste qu'il faut faire bien attention à ne pas inspirer une petite quantité de vapeurs d'arsenic. Cette opération doit, par suite, être exécutée sous une cheminée d'un bon tirage. — Presque tout l'arsenic métallique que l'on rencontre dans la nature (et que l'on désigne sous le nom de *Scheerbenkobalt*) contient une petite quantité d'antimoine que l'on peut déterminer de la manière que nous venons d'indiquer.

Mais lorsque l'arsenic et l'antimoine étaient tous deux en dissolution dans une même liqueur, ou bien lorsqu'ils se trouvaient tous deux avec d'autres métaux dans une même combinaison solide, de telle sorte qu'on ne pouvait pas employer la méthode de séparation qui vient d'être décrite, on employait autrefois la méthode suivante pour effectuer leur séparation : On traitait par l'acide nitrique l'alliage préalablement pulvérisé, de manière à en opérer l'oxydation complète; on étendait d'eau le tout, et on filtrait, pour séparer de l'acide arsénieux dissous l'acide antimonique et l'acide antimonieux qui étaient restés insolubles dans l'acide nitrique. On additionnait ensuite la dissolution filtrée d'une petite quantité d'ammoniaque, de manière à la saturer exactement, et on précipitait ainsi la petite quantité d'acide antimonieux qui avait pu y rester dissoute; ou bien on traitait par l'eau régale l'alliage d'antimoine et d'arsenic préalablement pulvérisé; on évaporait jusqu'à siccité la dissolution acide, afin d'en chasser l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique, en ayant soin de ne pas chauffer trop fortement la masse, et on séparait l'acide antimonique de l'acide arsénique au moyen de l'eau. On précipitait de la dissolution la petite quantité d'acide antimonique dissous, en saturant exactement par l'ammoniaque. — Ces deux méthodes ne donnent cependant pas des résultats exacts, parce qu'il reste dans l'acide antimonique insoluble une quantité assez considérable d'acide arsénieux ou d'acide arsénique. Elles ne doivent donc pas être employées dans les analyses quantitatives, et ne peuvent tout au plus être employées qu'à des analyses qualitatives.

Il vaut mieux opérer de la manière suivante : On étend d'une quantité d'eau suffisante la dissolution des deux métaux que l'on a préalablement additionnée d'acide tartrique, parce que, sans cela, elle deviendrait laiteuse lorsqu'on y ajouterait de l'eau. Si, dans la combinaison à analyser, l'antimoine et l'arsenic sont à l'état métallique, on doit d'abord les dissoudre dans l'eau régale ou dans l'acide chlorhydrique, avec addition de chlorate de potasse; on ajoute de l'acide tartrique à la dissolution, puis

on l'étend d'eau. On transforme ensuite dans la dissolution les métaux en sulfures, que l'on calcine dans une atmosphère de gaz hydrogène. Pour transformer les métaux en sulfures, on fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans la dissolution jusqu'à ce qu'elle en soit complètement saturée; puis on laisse reposer le tout jusqu'à ce que l'odeur d'hydrogène sulfuré ait presque disparu. On voit clairement que, lorsque la dissolution contient de l'acide arsénique, le sulfure d'antimoine est précipité d'abord, tandis que le sulfure d'arsenic n'est précipité que plus tard, en sorte qu'il se forme d'abord un dépôt de couleur rouge orangé qui est ensuite recouvert d'une couche jaune clair. Il faut, en agitant avec soin au moyen d'une baguette de verre, mélanger bien le tout avant de filtrer; mais il vaut encore mieux, avant d'ajouter l'acide tartrique à la dissolution, y transformer, au moyen de l'acide sulfureux, l'acide arsénique en acide arsénieux.

Il faut recueillir les sulfures sur un filtre pesé d'avance que l'on a préalablement desséché à une température de 100 degrés, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. Lorsque le poids des sulfures est déterminé, on en met dans un verre une portion quelconque, à peu près la moitié; on chauffe de nouveau très faiblement avec le filtre la quantité de sulfures qui reste, ce qui donne la quantité de sulfure que l'on prend pour la soumettre à des expériences ultérieures. On la traite avec beaucoup de précaution, dans un verre ou dans un ballon, par l'eau régale ou par l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse, afin d'en effectuer l'oxydation. On ajoute de l'acide tartrique à la dissolution et on étend d'eau. S'il se sépare ainsi du soufre, on le recueille sur un filtre, puis on en détermine la quantité (en traitant les sulfures par de l'eau régale ou par du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique qui ne soit pas trop étendu, et en laissant digérer le tout pendant quelque temps, d'abord à la température ordinaire, puis à une température de 40 à 50 degrés, on peut arriver à ce que l'oxydation s'effectue sans qu'il se sépare du soufre, ou du moins à ce qu'il ne s'en sépare presque point). Dans la liqueur filtrée, on précipite, au moyen d'une dissolution de chlorure de baryum, l'acide sulfurique qui s'est produit. On a déjà remarqué (page 411) que le sulfate de baryte obtenu contient une petite quantité de tartrate de baryte, et que, par suite, après sa calcination, on doit le traiter par l'acide chlorhydrique étendu. Du poids du sulfate de baryte obtenu, on déduit la quantité de soufre qu'il contient, et on y ajoute la quantité de soufre dont l'eau régale n'a pas opéré l'oxydation. Lorsque, dans un poids déterminé de sulfure, on a déterminé la proportion de soufre qui s'y trouve, on peut facilement en déduire la somme des poids de l'antimoine et de l'arsenic.

Une autre portion des sulfures obtenus est calcinée dans une atmosphère de gaz hydrogène; cette calcination doit, du reste, être opérée de la même manière que celle du sulfure d'antimoine, lorsqu'on veut y déterminer la quantité d'antimoine. On trouve page 411 la description détaillée

du mode d'opérer. On doit de préférence se servir d'une boule de verre qui doit être mise en communication avec un appareil comme celui qui est représenté page 570. Après avoir pesé la boule de verre, on la remplit d'une certaine quantité des sulfures obtenus que l'on a préalablement desséchés; on nettoie ensuite avec beaucoup de précaution au moyen des barbes d'une plume les tubes de verre qui sont soudés à la boule, et on pèse de nouveau le tout : on détermine ainsi la quantité de sulfures que l'on emploie pour l'expérience. Lorsque l'appareil, que l'on a eu soin de disposer convenablement, est rempli de gaz hydrogène, on chauffe la boule d'abord faiblement, puis on élève peu à peu la température, de manière à chauffer plus fortement. L'excès de soufre du sulfure d'antimoine se volatilise d'abord; le sulfure d'arsenic, dont une partie est transformée en arsenic métallique par l'action du gaz hydrogène, se sublime ensuite. On doit avoir soin de chasser hors du tube, au moyen de la flamme d'une petite lampe, tout ce qui s'est sublimé. Il est, du reste, tout à fait indispensable de ne pas chauffer trop fortement la boule de verre, parce que, sans cela, il pourrait, avec l'arsenic, se sublimer de l'antimoine; mais on ne doit pas non plus chauffer trop faiblement, parce que, alors, la réduction ne serait pas complète. On pèse l'antimoine qui reste comme résidu.

Si l'on observe les précautions convenables, cette méthode donne un résultat satisfaisant; mais on ne peut pas empêcher qu'il ne se volatilise un peu d'antimoine avec les vapeurs de sulfure d'arsenic et d'arsenic métallique, ainsi qu'on l'a déjà observé page 412. On a, du reste, expliqué en cet endroit comment on devait s'y prendre pour que l'erreur fût aussi petite que possible.

On peut aussi, pour cette opération, employer l'appareil qui a été représenté page 105. Lorsqu'on emploie cet appareil, l'opération est plus simple; mais on obtient des résultats plus exacts en opérant la calcination dans une boule de verre.

Comme on obtient de cette manière la proportion d'antimoine contenue dans les sulfures, et comme on a déjà obtenu la quantité de soufre contenue dans la somme des deux sulfures, et, par suite, la somme des deux métaux, on peut obtenir par différence la quantité d'arsenic qui s'y trouve.

Il est nécessaire de séparer le sulfure d'arsenic de l'antimoine par la calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène : en effet, par la calcination dans une atmosphère de gaz acide carbonique, une quantité assez considérable du sulfure d'antimoine pourrait, à cause de la volatilité de ce corps, se sublimer avec le sulfure d'arsenic. Il est à peine besoin d'observer que, dans la méthode que nous venons d'indiquer, on doit avoir soin de se préserver des vapeurs d'arsenic.

Il est aisé de voir que, par cette méthode, on détermine plus facilement une très petite quantité d'antimoine dans le sulfure d'arsenic qu'une petite quantité d'arsenic dans le sulfure d'antimoine. Comme le sulfure d'anti-

moine, tant celui qui correspond à l'acide antimonieux que celui qui correspond à l'acide antimonique, est complètement décomposé par l'acide chlorhydrique concentré en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène sulfuré, surtout lorsqu'on chauffe très légèrement, tandis que les sulfures qui correspondent aux deux acides de l'arsenic, résistent énergiquement à l'action de l'acide chlorhydrique le plus concentré, même lorsqu'on opère à une température élevée, on peut aussi séparer l'arsenic et l'antimoine en les transformant tous deux en sulfures, et en traitant dans un ballon ces sulfures par l'acide chlorhydrique concentré. On laisse d'abord réagir l'acide à froid, et on favorise ensuite la réaction en chauffant légèrement. Le ballon dans lequel on opère doit être très spacieux, afin que, lorsqu'on chauffe, il ne puisse pas se volatiliser du chlorure d'antimoine. Lorsque le sulfure d'arsenic qui reste comme résidu est d'une couleur jaune pur, on ajoute de l'acide tartrique et de l'eau, afin de pouvoir le recueillir sur un filtre et le laver. Dans la dissolution, on précipite l'antimoine au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Dans la plupart des cas, on ne peut pas peser le sulfure d'arsenic. Lorsque le sulfure d'antimoine n'est pas précisément d'une composition correspondante à celle de l'acide antimonieux, il laisse, en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique, séparer une petite quantité de soufre qui pourrait augmenter le poids du sulfure d'arsenic. Il vaut mieux, par suite, traiter le sulfure d'arsenic par l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse, afin de pouvoir précipiter ensuite l'acide arsénique produit à l'état d'arséniat ammoniaco-magnésien.

Mais, dans cette méthode, on obtient toujours un peu moins d'arsenic que l'on ne devrait en obtenir : en effet, avec le sulfure d'antimoine, il se dissout toujours un peu de sulfure d'arsenic. La perte s'élève même ordinairement à plusieurs centièmes. Quelque bonne que soit cette méthode pour des analyses qualitatives, on ne doit cependant pas en conseiller l'emploi dans les analyses quantitatives.

La meilleure méthode de séparation de l'arsenic et de l'antimoine est sans contredit la suivante : On effectue avec soin l'oxydation des deux métaux ou des deux sulfures, soit au moyen de l'eau régale, soit au moyen de l'acide chlorhydrique, avec addition de chlorate de potasse. On ajoute à la dissolution, de l'acide tartrique, puis une quantité considérable de chlorure d'ammonium, et enfin un excès d'ammoniaque. Il ne doit pas se produire ainsi de précipité, et la dissolution doit rester complètement claire ; si cependant il se forme un léger précipité, cela vient ordinairement de ce que l'on n'a pas ajouté une quantité suffisante de chlorure d'ammonium ou d'acide tartrique. On doit alors décanter la liqueur claire, et essayer de dissoudre le précipité dans l'acide tartrique ; on ajoute ensuite du chlorure d'ammonium, puis de l'ammoniaque, et on mélange la dissolution avec l'autre. Mais lorsqu'une petite quantité d'acide antimonique s'est séparée, il est souvent difficile de la redissoudre : il vaut mieux, par suite, prévenir la précipitation partielle de l'acide antimonique, ce que l'on peut faire

en ajoutant de prime abord une quantité convenable de chlorure d'ammonium.

Dans la dissolution, on précipite ensuite l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. On laisse le précipité se déposer, on le recueille sur un filtre au bout d'un espace de temps qui ne doit pas être trop long, et on déduit la quantité d'arsenic. — On sépare la liqueur du précipité, on la rend acide au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, puis on y précipite l'antimoine au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on observe toutes les précautions convenables, cette méthode donne des résultats très exacts; on doit cependant conseiller de ne pas ajouter inutilement une trop grande quantité de chlorure d'ammonium et d'acide tartrique, parce que l'arséniate ammoniaco-magnésien est, en tout cas, légèrement soluble en présence d'une grande quantité de sels ammoniacaux. D'autre part, il ne faut pas ajouter une quantité trop petite de chlorure d'ammonium, parce que, sans cela, une petite quantité d'acide antimonique pourrait être précipitée par la sursaturation au moyen de l'ammoniaque.

Si l'antimoine et l'arsenic existent à l'état d'oxydes dans une combinaison solide et si on veut effectuer leur séparation, on peut employer la méthode suivante : On fait fondre la combinaison dans un creuset d'argent au-dessus d'une lampe, après y avoir ajouté environ huit fois son poids d'hydrate de soude, et on maintient le tout en fusion pendant quelque temps. On fait digérer la masse fondue avec de l'eau jusqu'à ce que l'antimoniate de soude insoluble constitue une poudre très divisée. On nettoie avec soin le creuset en le lavant avec de l'eau, et on ajoute l'eau de lavage à la liqueur laiteuse. On y ajoute une quantité d'alcool, d'une pesanteur spécifique de 0,83, suffisante pour que son volume soit au volume de l'eau dans la proportion de 1 à 3. On laisse le tout en contact pendant vingt-quatre heures, en ayant soin d'agiter très fréquemment; on recueille ensuite le précipité sur un filtre, et on le lave avec de l'eau alcoolisée. Pour ce lavage, on emploie d'abord un mélange formé de trois volumes d'eau et d'un volume d'alcool de la concentration indiquée, puis un mélange un peu plus concentré, composé d'abord de deux volumes d'eau et d'un volume d'alcool, puis de parties égales d'eau et d'alcool, et on finit de laver le précipité avec un mélange de trois volumes d'alcool et d'un volume d'eau, en continuant jusqu'à ce qu'une portion assez considérable de la liqueur filtrée, après avoir été mélangée avec de l'eau et rendue acide au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, ne donne plus aucune coloration jaunâtre par l'action de la dissolution d'hydrogène sulfuré.

On ne peut pas, ainsi du reste que cela a déjà été remarqué précédemment page 422, déterminer immédiatement le poids de l'antimoniate de soude que l'on a recueilli sur le filtre; il faut donc le détacher du filtre, ou le traiter sur le filtre même par un mélange chaud d'acide chlorhydrique

concentré et d'acide tartrique, dans lequel il se dissout facilement, et laver le filtre avec de l'eau chaude qui a été acidulée avec de l'acide chlorhydrique, et à laquelle on a ajouté de l'acide tartrique, en continuant jusqu'à ce que la dissolution d'hydrogène sulfuré ne produise plus de trouble rougeâtre dans la liqueur qui passe au travers du filtre. On étend d'eau la dissolution; on en précipite l'antimoine à l'état de sulfure au moyen du gaz hydrogène sulfuré; puis on transforme ce sulfure en antimoniate d'oxyde d'antimoine.

Après avoir séparé de l'antimoniate de soude la liqueur alcoolique qui tient en dissolution une certaine quantité d'hydrate de soude, et qui est, par suite, alcaline, on la chauffe légèrement, en y ajoutant de temps en temps de nouvelles quantités d'eau, et on continue jusqu'à ce que l'odeur d'alcool ait disparu; on sursature alors la dissolution par l'acide chlorhydrique; on y ajoute de nouveau de l'ammoniaque, et on précipite l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien.

Si c'est un alliage d'antimoine et d'arsenic que l'on doit analyser, et si l'on veut effectuer la séparation de ces deux métaux au moyen de l'hydrate de soude, on doit, après l'avoir pulvérisé, le traiter d'abord par l'acide nitrique afin d'en effectuer l'oxydation. On doit opérer ici avec encore plus de précaution que cela n'a été indiqué page 420 pour l'oxydation des alliages de l'antimoine et de l'étain. On verse peu à peu sur l'alliage, préalablement réduit en poudre, de l'acide nitrique pur et concentré (d'une pesanteur spécifique de 1,4), et on évapore le tout jusqu'à siccité au bain-marie. On introduit dans un creuset d'argent la poudre blanche ainsi obtenue; on nettoie avec soin, au moyen d'une dissolution d'hydrate de soude, le vase dans lequel on a effectué l'oxydation; on verse l'eau de lavage dans le creuset d'argent, et on évapore le tout au bain-marie jusqu'à siccité; on fait fondre ensuite avec de l'hydrate de soude la masse desséchée.

La séparation de l'antimoine et de l'arsenic au moyen de l'hydrate de soude ne doit pas être préférée à la méthode décrite un peu auparavant, page 570, qui est beaucoup plus simple et qui est plus exacte; elle ne nécessite pas, du reste, l'emploi d'un creuset d'argent. Elle doit cependant, ainsi que nous le montrerons plus loin, être employée lorsqu'on veut séparer l'un de l'autre l'étain, l'antimoine et l'arsenic.

Si, dans la séparation de l'antimoine et de l'arsenic, on n'a pas l'intention de déterminer directement l'arsenic, mais si on veut se contenter de le déterminer par différence, on peut pour cette séparation se servir du cyanure de potassium. Après avoir effectué l'oxydation de l'alliage, on le fait fondre avec cinq ou six fois autant de cyanure de potassium, en opérant exactement de la même manière qu'on l'a indiqué page 566 pour la séparation de l'étain et de l'arsenic au moyen du cyanure de potassium. Les sulfures de l'antimoine et de l'arsenic ne peuvent cependant pas être séparés l'un de l'autre par la fusion avec le cyanure de potassium: en effet, ils ne sont pas réduits complètement à l'état métallique par l'action du cyanure de potassium (ANALYSE QUALITATIVE, pages 288 et 385).

La séparation de l'arsenic et de l'antimoine peut aussi, suivant *Bunsen*, être opérée de la même manière que celle de l'étain et de l'arsenic, en faisant digérer les sulfures de ces deux métaux avec une dissolution de sulfite acide de potasse qui dissout seulement le sulfure d'arsenic et ne dissout pas le sulfure d'antimoine. Après avoir dissous les deux métaux dans un excès de sulfure de potassium ou de sulfure de sodium, on précipite cette dissolution par un grand excès d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, on fait digérer le tout au bain-marie pendant quelque temps, puis on fait bouillir jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux et les deux tiers de l'eau soient à peu près chassés. L'antimoine reste comme résidu à l'état de sulfure d'antimoine de couleur rouge : on filtre, et la liqueur que l'on sépare ainsi du sulfure d'antimoine, contient tout l'arsenic à l'état d'acide arsénieux qui peut en être précipité immédiatement par le gaz hydrogène sulfuré. Le sulfure d'arsenic ainsi obtenu est traité par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse qui l'oxydent et le transforment ainsi en acide arsénique que l'on précipite à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien. Cette oxydation totale au moyen du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique doit être préférée en présence d'une quantité considérable d'hyposulfite alcalin, surtout lorsque la quantité de l'arsenic est faible.

Si la combinaison à analyser est un alliage qui contient de l'arsenic, de l'antimoine, et en même temps d'autres métaux, ou si elle contient les oxydes de ces deux métaux et en même temps les oxydes des autres métaux, on dissout l'alliage dans l'eau régale ou dans l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse, ou, lorsque les métaux sont à l'état d'oxydes, on dissout la combinaison dans l'acide chlorhydrique pur : on ajoute ensuite de l'acide tartrique à la dissolution et on l'étend d'eau. Dans la liqueur, on précipite l'antimoine et l'arsenic au moyen du gaz hydrogène sulfuré, surtout lorsque les autres métaux ne sont pas précipités par ce gaz dans des dissolutions acides. Il est bon de transformer préalablement au moyen de l'acide sulfureux l'acide arsénique en acide arsénieux.

La liqueur, filtrée et séparée du sulfure d'antimoine et du sulfure d'arsenic, est sursaturée par l'ammoniaque, et les oxydes métalliques qui y sont dissous, sont précipités par le sulfure d'ammonium : en effet, la présence de l'acide tartrique empêche tout autre mode de précipitation.

Si, au contraire, l'antimoine et l'arsenic se trouvent en présence de métaux dont les oxydes peuvent être également précipités à l'état de sulfures par le gaz hydrogène sulfuré dans des dissolutions acides, on doit opérer la séparation au moyen du sulfure d'ammonium.

On rencontre dans la nature, dans quelques minerais de cuivre gris, l'antimoine et l'arsenic alliés au mercure. Le meilleur moyen de les séparer est de rendre leur dissolution ammoniacale et de la traiter ensuite par le sulfure d'ammonium. On fait digérer pendant quelque temps avec le sulfure d'ammonium le sulfure de mercure insoluble, et on laisse refroidir complètement la liqueur à l'abri du contact de l'air avant de recueillir le

sulfure de mercure sur le filtre. On doit alors en opérer l'oxydation au moyen du chlore, puis précipiter le mercure à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux (page 285).

La manière dont on doit analyser les combinaisons que le sulfure d'arsenic et le sulfure d'antimoine forment avec les autres sulfures, ne sera indiquée avec détail que plus tard, à l'article SOUFRE.

Séparation de l'arsenic de l'antimoine et de l'étain.

Si l'arsenic, l'antimoine et l'étain se trouvent tous trois à l'état métallique dans une même combinaison, on doit d'abord en effectuer l'oxydation. Pour cette oxydation, on doit se servir de l'acide nitrique concentré, mais pur, en se conformant aux prescriptions qui ont été indiquées page 576. Si en effet, pour opérer cette oxydation, on n'emploie pas de l'acide nitrique très concentré, la masse oxydée que l'on obtient est ordinairement un peu grise, ce qui vient de ce qu'une partie de la poudre métallique n'a pas été oxydée. On évapore la masse oxydée au bain-marie jusqu'à siccité; on la transporte dans un creuset d'argent : on détache, avec une dissolution étendue d'hydrate de soude, la portion de la masse qui est restée adhérente aux parois du vase, afin de pouvoir également la transvaser dans le creuset d'argent; on évapore dans ce creuset le tout au bain-marie jusqu'à siccité, puis on le fait fondre avec huit fois autant d'hydrate de soude solide. La masse refroidie est maintenue en digestion avec de l'eau chaude jusqu'à ce que le résidu insoluble prenne la forme d'une poudre très divisée : on étend d'eau la liqueur ainsi obtenue et on y ajoute une quantité d'alcool, d'une pesanteur spécifique de 0,83, assez grande pour que son volume soit à celui de l'eau contenue dans la liqueur comme 1 : 3. On laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures, en ayant soin d'agiter fréquemment : on recueille le précipité sur un filtre : on lave le vase avec de l'alcool étendu qui a été obtenu en mélangeant de l'alcool à 0,83 avec de l'eau dans les proportions indiquées et on lave le précipité sur le filtre sur lequel on l'a recueilli, d'abord avec un mélange d'eau et d'alcool qui contient 2 volumes d'eau pour 1 volume d'alcool, puis avec un mélange contenant des volumes égaux d'eau et d'alcool, et enfin avec un mélange de 1 volume d'eau et de 3 volumes d'alcool, et on continue le lavage jusqu'à ce que l'eau de lavage qui passe au travers du filtre, additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, ne se colore plus du tout en jaune par l'action de la dissolution d'hydrogène sulfuré. Il est convenable d'ajouter à l'eau de lavage alcoolisée quelques gouttes d'une dissolution de carbonate de soude.

L'antimoniate de soude, après avoir été bien lavé, est détaché du filtre avec de l'eau et chauffé avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique jusqu'à ce qu'il soit complètement dissous. On lave le filtre avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide tartrique. Après avoir réuni les liqueurs, on étend d'eau la liqueur totale et on précipite au moyen du

gaz hydrogène sulfuré l'antimoine à l'état de sulfure d'antimoine dans lequel on peut déterminer l'antimoine par la méthode indiquée précédemment, page 407.

On n'a pas besoin de chauffer la liqueur alcoolique dont on a séparé l'antimoniade de soude par filtration et d'en séparer ainsi l'alcool. On la sursature par l'acide chlorhydrique, ce qui détermine la production d'un précipité très volumineux d'arséniate de bioxyde d'étain. Sans dissoudre ce précipité, on fait passer d'une manière continue pendant quelque temps dans la liqueur un courant de gaz hydrogène sulfuré, qui transforme le précipité blanc en un précipité brun foncé formé de sulfure d'étain et de sulfure d'arsenic. On laisse reposer le tout jusqu'à ce que l'on ne puisse presque plus sentir l'odeur de l'hydrogène sulfuré et on recueille le précipité sur un filtre pesé d'avance. On chauffe pendant quelque temps la liqueur filtrée afin d'effectuer la volatilisation de la petite quantité d'hydrogène sulfuré qui peut encore s'y trouver et celle de la plus grande partie de l'alcool : on y ajoute ensuite une dissolution d'acide sulfureux et on la traite encore une fois par le gaz hydrogène sulfuré, ce qui détermine ordinairement encore la précipitation d'une petite quantité de sulfure d'arsenic. Le traitement par l'acide sulfureux n'est pas nécessaire lorsqu'on fait passer encore une fois du gaz hydrogène sulfuré directement dans la liqueur que l'on a séparée des sulfures. La petite quantité de sulfure d'arsenic qui est précipitée dans ce cas, est toujours exempte de toute trace de sulfure d'étain : elle ne doit par conséquent pas être ajoutée aux sulfures que l'on a recueillis sur le filtre.

On dessèche les sulfures à 100 degrés et on en traite un poids déterminé par le gaz hydrogène sulfuré, conformément à la méthode décrite page 563. On transforme en bioxyde d'étain le sulfure d'étain qui reste comme résidu et on détermine le poids de ce bioxyde d'étain. Le sulfure d'arsenic qui s'est sublimé, doit être d'autre part transformé en acide arsénique. Pour ce qui concerne la petite quantité de sulfure d'arsenic qui a été obtenue postérieurement, on la transforme également en acide arsénique, au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse, et on l'ajoute à la quantité plus grande que l'on a obtenue d'abord. On précipite ensuite l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien et on en déduit la quantité d'arsenic.

Cette méthode donne des résultats très exacts.

Si, dans la combinaison à analyser, les trois métaux sont à l'état d'oxydes, on traite directement ces oxydes par l'hydrate de soude dans le creuset d'argent.

Mais si, dans la combinaison à analyser, les trois métaux sont à l'état de sulfures et si, en outre, ces sulfures sont mélangés avec une grande quantité de soufre, on doit conseiller d'en séparer au moyen du sulfure de carbone la plus grande partie du soufre qui y est mélangé et de les oxyder ensuite au moyen de l'acide nitrique.

Détermination des quantités respectives de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique lorsqu'ils se trouvent ensemble dans une même combinaison.

Levol a proposé, pour opérer cette détermination, de précipiter, dans la dissolution qui contient les deux acides, l'acide arsénique à l'état d'arséniat ammoniac-magnésien. L'acide arsénieux reste dissous et peut, dans la dissolution filtrée que l'on a sursaturée par l'acide chlorhydrique, être précipité au moyen du gaz hydrogène sulfuré. — On doit seulement observer ici que la liqueur doit contenir une quantité considérable de chlorure d'ammonium pour empêcher la précipitation simultanée de l'acide arsénieux à l'état de sel de magnésie.

La détermination de l'acide arsénieux, lorsqu'il se trouve en même temps que l'acide arsénique dans une combinaison, peut aussi être opérée au moyen d'une dissolution de sesquichlorure d'or. L'or contenu dans cette dissolution est réduit par l'acide arsénieux, et, de la quantité d'or ainsi réduit, on déduit la quantité d'acide arsénieux (page 536). La liqueur dont on a séparé l'or est ensuite traitée par l'acide sulfureux, qui opère la réduction de l'or en excès et transforme l'acide arsénique en acide arsénieux que l'on peut précipiter au moyen du gaz hydrogène sulfuré. De la totalité de l'arsenic ainsi obtenu, on retranche la quantité d'arsenic qui se trouvait à l'état d'acide arsénieux et on obtient ainsi la quantité qui était à l'état d'acide arsénique.

Une méthode très convenable est la méthode volumétrique. Dans une première quantité de la dissolution, on détermine la quantité d'arsenic qui est à l'état d'acide arsénieux; et dans une autre, on détermine la quantité totale de l'arsenic. Le meilleur moyen d'y arriver est de transformer au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse l'acide arsénieux en acide arsénique et de déterminer la totalité de l'arsenic à l'état d'arséniat ammoniac-magnésien.

XLVII. — TELLURE.

DOSAGE DU TELLURE, DE L'ACIDE TELLUREUX ET DE L'ACIDE TELLURIQUE.

Si le tellure se trouve à l'état d'acide tellureux dans une dissolution et si on veut en déterminer la quantité, la meilleure manière d'opérer cette détermination est de réduire l'acide tellureux au moyen de l'acide sulfureux. On recueille sur un filtre pesé d'avance le tellure réduit, on le dessèche avec soin à une température peu élevée, et lorsque, en le soumettant de nouveau à l'action de la même température, il ne perd plus de poids, on le pèse. Si la dissolution d'acide tellureux ne contient qu'une petite quantité d'acide chlorhydrique qui soit précisément à peu près la quantité

qui est nécessaire à sa dissolution, le tellure n'est précipité que très lentement par la dissolution aqueuse d'acide sulfureux, même lorsqu'on a soin de chauffer le tout : pour une plus grande quantité d'acide chlorhydrique, la séparation s'opère rapidement, surtout avec l'aide de la chaleur.

Au lieu d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, on peut employer aussi la dissolution d'un sulfite alcalin, en ayant soin de la décomposer peu à peu par l'acide chlorhydrique : la dissolution d'acide sulfureux doit cependant être préférée. Si l'on veut analyser une dissolution alcaline d'acide tellureux, on la rend acide au moyen de l'acide chlorhydrique et on y ajoute une quantité de cet acide suffisante pour que l'acide tellureux qui s'était précipité d'abord, se redissolve dans l'excès d'acide. On chauffe la dissolution acide dans un flacon ou dans un ballon, en ayant soin de ne pas élever la température jusqu'à l'ébullition : on ajoute ensuite peu à peu une petite quantité de dissolution d'acide sulfureux ou de sulfite alcalin. Le tellure se sépare ainsi sous la forme d'une poudre noire, volumineuse. On doit avoir soin que la dissolution contienne toujours de l'acide sulfureux libre ainsi que de l'acide chlorhydrique libre ; et la quantité de ce dernier doit, dans tous les cas, être telle qu'il ne puisse pas se séparer de l'acide tellureux à l'état d'hydrate, lorsqu'on ajoute de l'acide sulfureux : en effet, l'acide tellureux qui se serait précipité ne serait plus décomposé. Plus la liqueur est concentrée, moins la précipitation est rapide et moins elle est complète. Si l'on ajoute le sulfite alcalin à la liqueur froide, cette dernière reste d'abord claire et incolore, et ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'il commence à s'en séparer du tellure brun, puis noir.

Il faut attendre assez longtemps pour que la totalité de l'acide tellureux soit précipitée par l'acide sulfureux à l'état de tellure métallique. Lorsque la liqueur est suffisamment concentrée, on fait bien de la faire digérer pendant plusieurs jours avec un excès d'acide sulfureux dans un flacon bien fermé placé dans un endroit chaud. On recueille ensuite le tellure métallique sur un filtre, en ayant soin que la liqueur sente encore l'acide sulfureux. On ne doit jamais, même pendant quelques instants, laisser le métal précipité exposé sur le filtre au contact de l'air tant qu'il n'est pas encore bien lavé, parce que, en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, il s'oxyderait rapidement et formerait une petite quantité de chlorure de tellure : ce chlorure de tellure, en se dissolvant dans l'eau de lavage, passerait au travers du filtre et troublerait la liqueur déjà filtrée : en effet, cette liqueur contient de l'acide sulfureux qui réduirait l'acide tellureux dissous. Il vaut donc mieux décanter la liqueur claire, la verser sur le filtre et laver un peu dans le flacon même le tellure avec de l'eau qui contient de l'acide sulfureux, avant de le porter aussi sur le filtre.

Dans la réduction de l'acide tellureux au moyen de l'acide sulfureux, on ne doit jamais négliger de chauffer encore une fois la liqueur acide dont on a séparé par filtration le tellure réduit, afin de s'assurer d'une manière certaine, par une nouvelle addition de sulfite alcalin, que la totalité du

tellure a été séparée de la liqueur; c'est ce qui, très fréquemment, n'a pas lieu, lorsqu'on n'a pas fait chauffer pendant assez longtemps avec le sulfite alcalin la dissolution d'acide tellureux.

Si la dissolution d'acide tellureux contient en même temps de l'acide nitrique, il peut arriver qu'une petite portion de tellure réduit soit dissoute de nouveau par l'acide nitrique. Pour l'éviter, on doit, avant d'ajouter l'acide sulfureux ou le sulfite alcalin, verser peu à peu de l'acide chlorhydrique dans la dissolution et la concentrer par l'action de la chaleur, en continuant jusqu'à ce que l'acide nitrique soit décomposé. On reconnaît que l'acide nitrique est complètement décomposé à ce que la dissolution ne donne plus alors par l'action de la chaleur qu'une odeur bien nette d'acide chlorhydrique et ne sente plus le chlore. On étend d'une petite quantité d'eau la dissolution concentrée et on réduit le tellure au moyen de l'acide sulfureux ou d'un sulfite alcalin. — On peut aussi séparer de la liqueur l'acide nitrique en évaporant au bain-marie jusqu'à ce que cet acide soit entièrement décomposé. Même s'il se trouve en même temps de l'acide chlorhydrique dans la dissolution, il ne se perd pas de chlorure de tellure par l'évaporation : en effet, à cette température, le chlorure de tellure n'est pas encore volatil.

Au lieu d'acide sulfureux, on peut se servir d'acide phosphoreux pour opérer la séparation du tellure dans une dissolution dans laquelle ce dernier se trouve à l'état d'acide tellureux. On peut, pour cette réduction, se servir de l'acide qui se produit par l'action de l'air humide sur le phosphore : en effet, la présence de l'acide phosphorique dans cet acide est tout à fait sans influence sur la réaction. L'acide tellureux est complètement réduit par l'acide phosphoreux à l'état de tellure ; mais la réduction s'opère plus lentement qu'au moyen de l'acide sulfureux, et, comme par ce dernier procédé, elle ne réussit que lorsqu'il n'y a pas une trop petite quantité d'acide chlorhydrique dans la dissolution. S'il y a de l'acide nitrique dans la dissolution, on le décompose par l'acide chlorhydrique, conformément à ce qui vient d'être indiqué. On ajoute ensuite de l'acide phosphoreux et on évapore le tout au bain-marie jusqu'à consistance d'un sirop très liquide. Par l'évaporation, le tellure se sépare sous la forme d'une poudre noire qui a le même aspect que le tellure réduit par l'acide sulfureux. On ajoute de l'eau et on recueille sur un filtre pesé d'avance le tellure qui s'est séparé. La liqueur filtrée contient encore de l'acide tellureux : on obtient par suite une nouvelle quantité de tellure réduit lorsqu'on évapore de nouveau la liqueur au bain-marie jusqu'à consistance de sirop liquide, sans avoir besoin d'ajouter une nouvelle quantité d'acide phosphoreux, pourvu que l'on en ait ajouté d'abord une quantité convenable. On doit répéter l'évaporation au bain-marie jusqu'à ce que, par cette évaporation, il ne se sépare plus de tellure. On recueille tout le tellure sur le même filtre, on le lave, on le dessèche à 100 degrés, puis on le pèse.

Bien que le tellure puisse être complètement séparé de cette manière de ses dissolutions, on ne peut nier que sa séparation s'opère ainsi incompa-

rablement plus lentement qu'au moyen de l'acide sulfureux, et, dans la plupart des cas, l'emploi de l'acide sulfureux doit être préféré à celui de l'acide phosphoreux pour opérer la réduction du tellure. Dans quelques cas, notamment lorsqu'on veut séparer l'acide tellureux des oxydes alcalino-terreux, on doit employer l'acide phosphoreux et non l'acide sulfureux pour opérer la réduction du tellure.

Le tellure réduit, soit par l'action de l'acide sulfureux, soit par l'action de l'acide phosphoreux, se contracte beaucoup par la dessiccation et prend un petit volume.

Le tellure est réduit, tant par l'acide sulfureux que par l'acide phosphoreux, de ses dissolutions, même lorsqu'elles contiennent de l'acide tartrique; mais la réduction s'opère alors plus difficilement et plus lentement.

Si le tellure existe dans une dissolution à l'état d'acide tellurique, on le fait chauffer avec de l'acide chlorhydrique : l'acide tellurique se transforme en acide tellureux, et en même temps il se produit un dégagement de chlore. Cette transformation s'opère déjà à une température de 40 à 50 degrés; mais elle s'effectue plus rapidement lorsqu'on chauffe plus fortement. On continue à chauffer jusqu'à ce que l'on ne puisse plus observer aucune odeur de chlore.

Dosage des acides tellureux et tellurique à l'état de sulfure de tellure.

L'acide tellureux peut être précipité complètement de ses dissolutions dans l'acide chlorhydrique et même dans l'acide nitrique, lorsqu'elles sont étendues, au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure brun de tellure. Si l'on dessèche ce sulfure brun de tellure à une température un peu inférieure à 100 degrés, on peut, de la quantité de sulfure de tellure obtenue, déduire très exactement la quantité de tellure que contenait la dissolution. La dissolution nitrique d'acide tellureux doit être exempte d'acide nitreux, ce que l'on peut obtenir facilement en chauffant la dissolution préalablement étendue d'eau et en la laissant refroidir.

Mais si l'on n'est pas complètement sûr que le sulfure de tellure obtenu soit entièrement pur et d'une composition normale, on doit déterminer la quantité de tellure qu'il contient. On traite alors le sulfure de tellure obtenu, pendant qu'il est encore humide, avec le filtre sur lequel on l'a recueilli, par l'eau régale ou mieux par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. On fait digérer le tout d'abord à une température très peu élevée, afin d'oxyder et de dissoudre complètement, non-seulement le tellure, mais aussi le soufre; on réduit au moyen de l'acide sulfureux le tellure dissous et on détermine son poids. Si, pour opérer l'oxydation, on a employé l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, il est plus facile d'opérer ensuite la réduction du tellure, pourvu que tout le chlorate de potasse ait été détruit. Si l'oxydation a été effectuée au moyen de l'eau régale, il faut avoir soin de décomposer l'acide nitrique avant de réduire le tellure.

On peut, avec une grande facilité et avec une grande rapidité, oxyder entièrement le sulfure de tellure, en le mettant, à l'état sec ou à l'état encore humide, avec le filtre sur lequel on l'a recueilli, dans un vase de verre spacieux qui puisse être bouché, ou dans un ballon, en versant dans le vase une très petite quantité d'eau, de manière que le sulfure en soit à peine recouvert et en y faisant passer lentement un courant de gaz chlore. Il est bon de faire passer ensuite le gaz dans un second vase qui contienne de l'eau. Par l'action du gaz chlore, le tellure se dissout très facilement dans la petite quantité d'eau et, au bout de quelque temps, le soufre même est complètement oxydé. Si, cependant, le soufre n'est pas complètement oxydé et si celui qui reste insoluble est d'une couleur entièrement jaune, on peut le recueillir sur un filtre avec le résidu du premier filtre et laver le tout avec de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide chlorhydrique. Mais il vaut mieux opérer l'oxydation complète du soufre ; en effet, il pourrait encore retenir une petite quantité de tellure. Si l'on fait passer le gaz chlore très rapidement, ce gaz peut entraîner une petite quantité de chlorure de tellure qui se dissout du reste dans l'eau du second vase.

Après avoir étendu d'eau la liqueur, on la chauffe jusqu'à ce qu'elle ne sente plus le chlore. Il est bon d'y ajouter encore une petite quantité d'acide chlorhydrique et de chauffer de nouveau pour voir si l'odeur de chlore ne se fait pas encore sentir. La dissolution contient de l'acide tellurique que l'on doit d'abord transformer complètement en acide tellureux, lorsqu'on veut dans la dissolution séparer le tellure au moyen de l'acide sulfureux.

Dosage du tellure dans ses combinaisons oxydées par la réduction au moyen du cyanure de potassium.

Lorsqu'on fait fondre avec du cyanure de potassium dans un creuset de porcelaine bien fermé l'acide tellureux ou l'acide tellurique, ou bien leurs combinaisons, et lorsque, après avoir laissé refroidir la masse fondue, on la traite par l'eau, il se sépare ainsi immédiatement du tellure métallique (affectant la forme d'aiguilles cristallines) ; il se produit en même temps une dissolution de tellure de potassium, d'une couleur rouge-vineux, dont l'existence n'est que momentanée et dont le tellure se sépare lorsqu'on expose cette dissolution au contact de l'air : on peut du reste accélérer encore la séparation du tellure en faisant passer dans la dissolution un courant d'air atmosphérique. Mais de nombreuses expériences ont démontré que la totalité du tellure contenu dans les combinaisons indiquées ne peut pas être obtenue ainsi, même lorsqu'on augmente la quantité de cyanure de potassium et lorsqu'on maintient le tout en fusion pendant un temps assez long. On n'obtient ordinairement que 93 à 94 pour 100 de la quantité de tellure métallique qui était contenue dans la combinaison oxydée. On ne peut pas éviter cette perte, en humectant d'abord la combinaison tellu-

rique à analyser avec une dissolution de carbonate de potasse ou de cyanure de potassium, en desséchant le tout et en faisant fondre ensuite la masse avec un excès de cyanure de potassium. On n'évite pas non plus cette perte en recouvrant d'une couche de chlorure de potassium le mélange de la combinaison tellurique et de cyanure de potassium et en faisant fondre le tout dans un creuset de porcelaine.

On peut, après avoir sursaturé par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée et séparée ainsi du tellure métallique, traiter cette liqueur par l'acide sulfureux et en séparer ainsi de petites quantités de tellure qui cependant sont loin de couvrir la perte.

Lorsqu'on fait fondre les combinaisons oxydées du tellure ou le tellure métallique avec du cyanure de potassium, il ne se forme que du tellure de potassium (et non une combinaison de tellure, de cyanogène et de potassium) qui se dissout dans l'eau en lui faisant prendre une belle coloration rouge-vineux : si on laisse cette dissolution exposée au contact de l'air, le potassium s'oxyde très rapidement et, en même temps, il se sépare du tellure. Si, pendant la fusion, on n'a pas soin de préserver complètement la masse du contact de l'air, le potassium du tellure de potassium formé s'oxyde même pendant la fusion et les couches supérieures de la masse contiennent du tellure métallique, tandis que les couches inférieures sont formées de tellure de potassium non décomposé. Une très petite portion du tellure placée à la surface de la masse fondue peut momentanément s'oxyder et se transformer en acide tellureux ; mais, en continuant la fusion, cet acide tellureux est réduit ultérieurement par le cyanure de potassium. D'autre part, une petite portion du tellure métallique qui s'est séparée et qui est, ainsi que nous l'avons fait observer, placée à la surface de la masse fondue, peut se volatiliser, et cette volatilisation est la cause de la perte que l'on ne peut pas éviter, même en opérant avec tout le soin possible.

On évite cette perte, en opérant la fusion du mélange de la combinaison tellurique et de cyanure de potassium à l'abri du contact de l'air dans une atmosphère de gaz hydrogène, en se servant d'un appareil comme celui qui a été représenté, page 178 ; mais, même ainsi, ce n'est qu'avec difficulté que l'on peut éviter complètement qu'il y ait de la perte. Si l'on a soin de n'opérer le refroidissement de la masse fondue que dans une atmosphère de gaz hydrogène bien pur, la masse fondue donne avec l'eau privée d'air une dissolution de couleur rouge-vineux dont on peut séparer complètement le tellure en y faisant passer un courant d'air atmosphérique. Une petite quantité de tellure seulement est contenue dans la liqueur filtrée à l'état d'acide tellureux et peut en être séparée sous forme de tellure au moyen de l'acide sulfureux : sa quantité peut s'élever à plusieurs centièmes.

Mais comme, dans l'appareil indiqué, il est difficile d'éviter complètement que la masse fondue puisse, surtout pendant le refroidissement, être en contact avec une petite quantité d'air, il se produit souvent par cette

méthode une perte de tellure qui est, du reste, très peu considérable; en outre, une autre portion du tellure existe à l'état d'acide tellureux dans la liqueur filtrée dont on a séparé par filtration le tellure réduit.

On peut éviter entièrement la perte de tellure en plaçant la combinaison tellurique à analyser dans un matras à long col pour y opérer sa réduction au moyen du cyanure de potassium dans une atmosphère de gaz hydrogène. On se sert pour cela d'un appareil comme celui qui est représenté dans la figure 11 ci-jointe. Le matras *a* est formé d'un verre peu fusible;

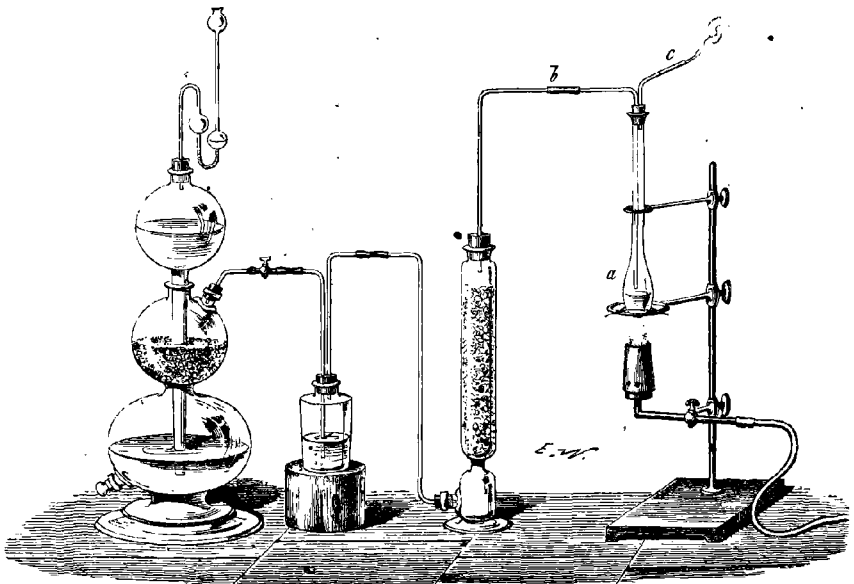


Fig. 11.

le tube de verre *b* qui amène dans le matras *a* le gaz hydrogène préalablement bien lavé, doit pénétrer dans ce matras jusqu'à une distance de 8 à 10 millimètres du mélange de la combinaison oxydée du tellure et de cyanure de potassium. Il n'est pas nécessaire de broyer le cyanure de potassium, ni de le mélanger intimement avec la combinaison tellurique; on projette le cyanure par petits morceaux sur la combinaison tellurique placée dans le matras et on les mélange en agitant; on ne doit pas employer une trop petite quantité de cyanure de potassium; mais on doit en prendre dix ou douze fois autant que de la combinaison tellurique et, après les avoir mélangés en agitant, on recouvre encore le tout d'une couche de cyanure de potassium grossièrement pulvérisé. — Après avoir rempli complètement le ballon de gaz hydrogène, on enflamme ce gaz en *c* pour voir s'il se volatilise sous forme de vapeurs une petite quantité de tellure qui colorerait la flamme du gaz hydrogène en vert. On fait fondre ensuite le tout

au moyen de la flamme d'une lampe ; on emploie d'abord une température peu élevée que l'on élève graduellement jusqu'à ce que le tout entre en fusion, ce qui, du reste, a lieu à une température qui n'est pas très élevée et à laquelle le verre du matras n'est pas encore attaqué. Lorsque la masse noire en fusion ne produit plus aucune bulle et lorsque la fusion a duré environ dix minutes ou un peu plus, on laisse refroidir peu à peu le tout en continuant toujours à faire passer le courant de gaz hydrogène. Lorsque la masse est entièrement refroidie, on verse de l'eau dans le ballon de manière à l'en remplir complètement ; on retourne ensuite le ballon et on le place, ainsi retourné, dans un verre qui contient de l'eau. Le tellure de potassium se dissout complètement dans l'eau, en donnant naissance à une dissolution de couleur rouge-vineux foncé : la dissolution descend toujours en bas et, comme elle est toujours remplacée par une nouvelle quantité d'eau, la totalité du tellure de potassium se dissout en peu de temps. On étend d'une grande quantité d'eau la dissolution dont le tellure se sépare complètement par l'action d'un courant d'air atmosphérique et on y fait passer lentement (au moyen d'un gazomètre ordinaire) un courant d'air atmosphérique. Au bout de quelques heures, le tellure est complètement séparé à l'état de tellure métallique affectant la forme d'une poudre noire, nettement cristalline. On le recueille sur un filtre pesé d'avance ; on le lave, on le dessèche à 100 degrés et on détermine son poids.

Si l'analyse a été faite avec soin, on obtient la quantité exacte du tellure à un demi-centième près. Cette perte provient d'une petite quantité d'acide tellureux qui a échappé à l'action réductrice du cyanure de potassium et du gaz hydrogène, ou qui a pu se produire par l'action d'une très petite quantité d'air atmosphérique dont on n'a peut-être pas pu éviter complètement la présence. Il est aussi possible qu'une petite quantité de tellure, en se séparant du tellure de potassium, ait été oxydée par l'air atmosphérique et se soit dissoute. En effet, le tellure de potassium est excessivement sensible à l'action d'une quantité d'air atmosphérique même très petite. On obtient le tellure contenu dans cette trace d'acide tellureux en sursaturant par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée et séparée ainsi du tellure réduit et en la traitant ensuite par l'acide sulfureux qui réduit l'acide tellureux à l'état de tellure métallique.

Si, pour opérer la fusion de la masse, on n'a pas employé sans utilité une température trop élevée, il ne se volatilise aucune trace de tellure, et on ne peut observer dans le long col du matras aucune trace de tellure sublimé ; la coloration de la flamme du gaz hydrogène ne se modifie pas alors pendant toute l'expérience et on n'obtient pas de coloration verte.

La tendance du tellure de potassium à se décomposer par l'action d'une quantité même très petite d'air atmosphérique doit faire rejeter l'emploi du creuset de porcelaine pour opérer la réduction des combinaisons oxydées du tellure au moyen du cyanure de potassium et du gaz hydrogène, lorsqu'on veut obtenir des résultats très exacts, et doit faire

préférer pour cette expérience l'emploi d'un matras de verre à long col, en opérant comme nous venons de l'indiquer.

Lorsqu'on fait bouillir du tellure métallique très divisé avec une dissolution de cyanure de potassium, il se dissout, bien qu'en très petite quantité seulement, et la dissolution contient positivement une petite quantité d'une combinaison de tellure, de cyanogène et de potassium (tandis que, par la fusion du tellure avec le cyanure de potassium, on n'obtient que du tellure de potassium, ainsi que nous l'avons déjà observé). Par l'action de l'air atmosphérique, il ne se sépare de cette dissolution aucune trace de tellure métallique; mais il s'en sépare lorsqu'on sursature par l'acide chlorhydrique, et si l'on n'a pas laissé la dissolution trop longtemps exposée au contact de l'air atmosphérique, la totalité du tellure peut être séparée par l'acide chlorhydrique. Si, cependant, on fait passer pendant très longtemps de l'air atmosphérique dans la dissolution, cette dissolution reste bien claire; mais la combinaison de tellure, de cyanogène et de potassium est transformée peu à peu en tellurite de potasse. On n'obtient plus alors de tellure métallique par la sursaturation au moyen de l'acide chlorhydrique; il se produit une séparation d'acide tellureux qui se dissout très facilement dans une plus grande quantité d'acide chlorhydrique.

Comme le tellure ne se dissout qu'en très petite quantité avec l'aide de la chaleur dans une dissolution de cyanure de potassium pour former la combinaison de tellure, de cyanogène et de potassium que nous venons d'indiquer, on ne peut positivement pas utiliser dans un but analytique cette propriété du tellure.

Dosage du tellure dans ses combinaisons oxydées par la fusion avec les carbonates alcalins dans une atmosphère de gaz hydrogène et la réduction à l'état de tellure métallique.

On peut aussi transformer entièrement les combinaisons oxydées du tellure en tellure de potassium (dont la dissolution laisse précipiter le tellure avec une grande facilité) en mélangeant ces combinaisons avec un carbonate alcalin et en faisant fondre le mélange dans une atmosphère de gaz hydrogène. La masse fondue se dissout complètement dans l'eau en lui faisant prendre une couleur rouge-vineux, comme dans la fusion avec le cyanure de potassium, et elle possède toutes les propriétés du tellure de potassium produit par la fusion avec le cyanure de potassium.

Pour décomposer de cette manière les combinaisons oxydées du tellure afin de pouvoir en séparer la totalité du tellure qui y est contenu, on mélange ces combinaisons avec six fois autant de carbonate alcalin. Un mélange d'atomes égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude convient très bien à cause de sa fusion facile. A ce mélange, on ajoute un poids à peu près égal de chlorure de potassium ou de chlorure de sodium purs et faiblement calcinés et on mélange bien le tout dans un petit creuset de porcelaine. Après avoir recouvert le mélange d'une couche de chlorure

de potassium ou de chlorure de sodium que l'on a eu soin de calciner légèrement, on fait fondre le tout en le soumettant à l'action d'une chaleur assez intense dans le creuset dans lequel on fait passer en même temps un courant de gaz hydrogène (comme dans l'appareil représenté page 178). Il est surtout nécessaire que le courant de gaz hydrogène ne soit pas interrompu, et soit maintenu suffisamment fort pendant le refroidissement.

Après le refroidissement complet, on dissout la masse fondue dans une grande quantité d'eau et on fait passer lentement dans la dissolution un courant d'air atmosphérique en continuant jusqu'à ce que le tellure se soit complètement séparé.

L'expérience ne peut pas être exécutée dans un matras; en effet, le mélange fond seulement, dans ce cas, à une température bien plus élevée que lorsqu'on emploie du cyanure de potassium, en sorte que le verre pourrait être attaqué très fortement et décomposé par le carbonate alcalin en fusion. On ajoute le chlorure alcalin tant pour rendre le mélange plus fusible que pour arriver à mieux préserver la couverture du creuset de porcelaine contre l'action du carbonate alcalin en fusion. Néanmoins le creuset est ordinairement attaqué, et lorsqu'on dissout dans l'eau la masse fondue, une petite quantité de la porcelaine du creuset reste insoluble. On doit par conséquent peser exactement le creuset de porcelaine avant l'expérience, et lorsque, après l'expérience, on a dissous dans l'eau la masse fondue, on doit peser de nouveau le creuset après l'avoir complètement nettoyé. La perte donne la petite quantité de la porcelaine du creuset qui est mélangée avec le tellure qui s'est séparé. On pèse ce dernier après l'avoir desséché à 100 degrés sur un filtre pesé d'avance et on retranche de son poids celui de la petite quantité de porcelaine qui y est mélangée. On opère par conséquent de la même manière que pour la réduction du sulfure de plomb par la fusion avec le cyanure de potassium (page 227) (1).

La perte de tellure s'élève à 2 ou 3 pour 100 et ce tellure se trouve à l'état de tellurite alcalin dans la liqueur alcaline filtrée. Cette perte provient de ce que l'acide tellureux n'est réduit que lentement et difficilement par le gaz hydrogène. Si l'on sursature la liqueur par l'acide chlorhydrique, le tellure peut ensuite être précipité de la dissolution au moyen de l'acide sulfureux.

Cette méthode de séparer le tellure de ses combinaisons oxydées vient bien après l'autre méthode dans laquelle on effectue la séparation par la fusion avec le cyanure de potassium dans un matras à long col; elle doit cependant être utilisée pour la séparation du tellure dans certains cas.

(1) Si l'on dissout le tellure dans l'acide nitrique et si l'on détermine directement le poids de la petite quantité de porcelaine qui reste insoluble, le poids ainsi obtenu s'accorde exactement avec la perte de poids du creuset. Par l'action du carbonate alcalin, il ne s'est donc pas combiné de silice, ni d'alumine, avec l'oxyde alcalin.

Dosage de l'acide tellureux et de l'acide tellurique dans leurs dissolutions par l'évaporation de ces dissolutions.

Si, dans une dissolution, le tellure se trouve maintenu dissous par d'autres acides, et notamment par l'acide nitrique, on peut en déterminer la quantité en évaporant la dissolution au bain-marie jusqu'à siccité et en chauffant la masse desséchée dans un creuset de platine jusqu'à une température d'environ 200 degrés, à laquelle l'acide tellureux n'entre pas encore en fusion. Si l'on chauffe à une température plus basse, l'acide nitrique n'est pas complètement séparé de l'acide tellureux et on obtient une quantité trop grande d'acide tellureux : on en obtient souvent près de 2 pour 100 en plus de ce que l'on devrait obtenir.

Si l'acide tellureux est en dissolution dans l'acide chlorhydrique, on peut décomposer ce dernier au moyen de l'acide nitrique et en déterminer la séparation par volatilisation : on obtient ensuite exactement la quantité d'acide tellureux en évaporant la dissolution au bain-marie jusqu'à siccité après l'avoir additionnée d'acide nitrique, en ajoutant de nouveau de l'acide nitrique à la masse desséchée, en évaporant de nouveau et en répétant encore une fois l'opération ; on chauffe ensuite l'acide tellureux jusqu'à une température d'environ 270 degrés à laquelle il n'entre pas encore en fusion.

Même lorsque la dissolution d'acide tellureux contient de l'acide sulfurique, on peut très bien déterminer le poids exact de l'acide tellureux en évaporant la dissolution et en calcinant la masse desséchée. Mais, pour séparer complètement l'acide sulfurique de l'acide tellureux, il faut employer une température assez élevée. La température de fusion du zinc est parfaitement convenable pourvu que l'on ait soin d'y maintenir l'acide tellureux pendant quelque temps. A la température indiquée, il ne se volatilise pas encore d'acide tellureux. — Du reste, l'acide sulfurique chasse l'acide chlorhydrique qui peut se trouver mélangé à l'acide tellureux, sans qu'il se volatilise une petite quantité de ce dernier à l'état de chlorure de tellure.

Si une dissolution contient de l'acide tellurique, on y ajoute de l'acide chlorhydrique et on évapore au bain-marie ; l'acide tellurique est ainsi réduit à l'état d'acide tellureux, et, en même temps, il se produit un dégagement de chlore. Avant que la masse soit devenue sèche, on y ajoute de l'acide nitrique et on opère de la manière qui vient d'être indiquée ; on obtient ainsi la quantité exacte de l'acide tellureux et on en déduit celle de l'acide tellurique.

Dosage de l'acide tellurique au moyen de l'oxyde d'argent

On peut, d'après *Berzelius*, doser directement, dans la dissolution des tellurates, l'acide tellurique à l'état de tellurate basique d'argent. On ajoute

à la dissolution un petit excès de nitrate d'argent ; on dissout le précipité dans l'ammoniaque ; on évapore la liqueur jusqu'à ce que l'excès d'ammoniaque en soit chassé ; on recueille sur un filtre pesé d'avance le tellurate basique d'argent qui s'est séparé et on le dessèche avec précaution. La composition de ce sel est alors représentée par la formule $3\text{Ag}^2\text{O} + \text{TeO}^3$: de cette formule, on peut déduire la quantité du tellure. Mais il est plus convenable de déterminer dans le précipité préalablement pesé la quantité d'argent qu'il contient afin de pouvoir déduire ensuite par différence la quantité du tellure. Pour déterminer la quantité d'argent, on dissout le précipité dans l'acide nitrique et on précipite dans la dissolution l'argent au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent.

SÉPARATION DU TELLURE ET DES ACIDES DU TELLURE.

Séparation de l'acide tellureux et de l'acide tellurique des oxydes du chrome, de l'uranium, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse.

Lorsque l'acide tellureux se trouve, en même temps que les oxydes indiqués, en dissolution dans l'acide chlorhydrique ou dans un autre acide, on peut le séparer de ces oxydes au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Si c'est l'acide tellurique qui se rencontre avec les oxydes indiqués dans une même combinaison, on doit, pour le séparer de ces oxydes, le transformer d'abord en acide tellureux en traitant par l'acide chlorhydrique. L'acide tellurique peut bien également être précipité par le gaz hydrogène sulfuré ; mais la précipitation s'opère si lentement et si incomplètement, que l'on doit toujours préférer réduire préalablement l'acide tellurique à l'état d'acide tellureux.

Lorsque le tellure se trouve à l'état métallique dans une même combinaison avec les métaux des oxydes indiqués qui ne peuvent pas être précipités par le gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution acide, on dissout la combinaison dans l'acide nitrique, dans l'eau régale ou dans l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse et on traite par le gaz hydrogène sulfuré la dissolution préalablement étendue d'eau. Pour dissoudre la combinaison, on doit employer de l'acide nitrique concentré, parce que certains tellurures, traités par l'acide nitrique faible, peuvent donner naissance à un faible dégagement d'hydrogène telluré. — Plusieurs de ces tellurures peuvent du reste être décomposés par le gaz chlore de la manière qui sera indiquée plus loin.

La séparation de l'acide tellureux et des oxydes indiqués peut être opérée dans une dissolution acide au moyen de l'acide sulfureux ou d'un sulfite alcalin bien plus facilement qu'au moyen du gaz hydrogène sulfuré : en effet, l'acide sulfureux, pas plus que les sulfites alcalins, ne détermine la précipitation des oxydes indiqués. On dissout la combinaison dans l'acide chlorhydrique. Si elle contient de l'acide tellurique, on doit la chauffer

jusqu'à ce que l'acide tellurique se soit transformé en acide tellureux, ce que l'on reconnaît à ce qu'il ne se dégage plus de gaz chlore. Si l'on dissout dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale la combinaison du tellure avec les métaux des oxydes indiqués, on doit, avant de précipiter le tellure, avoir soin de chasser autant que possible l'acide nitrique de la dissolution. — Le tellure réduit peut quelquefois contenir de petites quantités des métaux dont il a été séparé au moyen d'un sulfite alcalin; mais la quantité de ces métaux est toujours très peu considérable.

Dans la liqueur filtrée et séparée du tellure réduit, on dose les oxydes qui y sont contenus par les méthodes qui ont été indiquées dans ce qui précède.

On ne réussit pas bien à séparer le tellure de ceux des métaux indiqués dont les sulfures sont insolubles dans les dissolutions des sulfures alcalins, en neutralisant par l'ammoniaque la dissolution de la combinaison et en la traitant ensuite par le sulfure d'ammonium. Même lorsqu'on fait fondre avec un mélange de carbonate alcalin et de soufre les combinaisons des acides du tellure avec ces oxydes et lorsqu'on traite ensuite par l'eau la masse fondue, tout le tellure ne se dissout souvent pas; mais il en reste une petite quantité avec les sulfures insolubles.

Séparation de l'acide tellureux et de l'acide tellurique des oxydes du cuivre, du bismuth et du cadmium.

Les acides du tellure ne peuvent pas non plus être séparés complètement des oxydes du cuivre, du bismuth et du cadmium, ni en traitant la dissolution de la combinaison par le sulfure d'ammonium, ni en faisant fondre la combinaison à l'état solide avec un mélange de carbonate alcalin et de soufre. Il se dissout bien une grande quantité de tellure dans la dissolution de sulfure alcalin; mais le sulfure qui reste insoluble, contient encore du tellure, souvent même en quantité considérable.

Dans les dissolutions, on doit chercher à séparer les oxydes indiqués des acides du tellure au moyen de l'acide sulfureux. On dissout la combinaison dans l'acide chlorhydrique et on traite la dissolution par l'acide sulfureux, afin de réduire l'acide tellureux à l'état de tellure métallique. Dans la dissolution que l'on en sépare, on détermine ensuite les oxydes métalliques avec lesquels l'acide du tellure se trouvait combiné. Mais, d'après *Berzelius*, une quantité assez considérable de bismuth est précipitée par l'acide sulfureux, en même temps que le tellure réduit.

On n'a pas essayé si, dans une dissolution chlorhydrique d'oxyde de bismuth et d'oxyde de tellure, on pouvait précipiter le premier à l'état de chlorure basique de bismuth en ajoutant de l'eau, et si, en opérant ainsi, l'oxyde de tellure restait dissous. Si la dissolution contenait une trop grande quantité d'acide chlorhydrique, on devrait, avant d'ajouter l'eau, la saturer approximativement par un oxyde alcalin.

On ne peut pas, au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, séparer complètement l'acide tellureux des oxydes indiqués.

Si les métaux de ces oxydes se trouvent avec le tellure dans une même combinaison, on doit dissoudre la combinaison dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale, chasser autant que possible l'acide nitrique et séparer au moyen de l'acide sulfureux l'acide tellureux à l'état de tellure métallique.

En ce qui concerne, du reste, la combinaison du tellure et du cuivre, on pourrait en opérer la décomposition au moyen du gaz chlore.

Séparation des acides du tellure et de l'oxyde d'argent.

Pour effectuer dans une combinaison la séparation des acides du tellure et de l'oxyde d'argent, on dissout la combinaison dans l'acide nitrique et on précipite dans la dissolution l'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique. Pour analyser une combinaison de tellure et d'argent, on la dissout également dans l'acide nitrique et on traite la dissolution comme il vient d'être indiqué. La dissolution s'opère lentement à la température ordinaire; mais elle a lieu plus rapidement avec l'aide de la chaleur. On ne doit pas laisser trop longtemps la dissolution nitrique sans y ajouter de l'acide chlorhydrique : en effet, autrement, il se déposerait de petits cristaux de tellurite acide d'argent, qui présentent l'éclat du diamant et qui sont insolubles dans l'eau. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du chlorure d'argent, on précipite l'acide tellureux par l'acide sulfureux, après avoir préalablement chassé autant que possible l'acide nitrique contenu dans cette dissolution en la faisant chauffer avec de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on fait fondre le tellurure d'argent ou le tellurite d'argent avec du carbonate de soude et du soufre, ils ne sont pas complètement décomposés : si l'on traite par l'eau la masse fondue, il reste comme résidu insoluble du sulfure d'argent qui contient encore une assez grande quantité de tellure, bien que, cependant, une certaine quantité de sulfure de tellure se soit dissoute dans le sulfure de sodium. Lorsqu'on sursature par l'ammoniaque la dissolution nitrique du tellurite d'argent et lorsqu'on traite ensuite par le sulfure d'ammonium, le sulfure d'argent qui se sépare, contient encore du tellure, bien que ce ne soit pas en quantité considérable.

Si l'on calcine le tellurure d'argent dans une atmosphère de gaz hydrogène, il ne subit aucune modification. Le tellurite d'argent, traité de même, se transforme en tellurure d'argent.

Séparation des acides du tellure et des oxydes du mercure.

Si les acides du tellure et les oxydes du mercure se trouvent ensemble dans une dissolution, on ne peut pas, au moyen du sulfure d'ammonium,

en effectuer la séparation complète. Si, au contraire, la combinaison dans laquelle ils se trouvent en même temps, est solide, on peut les séparer en les mélangeant avec du carbonate alcalin anhydre et de la chaux, et en distillant le mercure, conformément à la méthode qui a été indiquée page 287. On détermine ensuite la quantité de mercure ainsi obtenue : on dissout dans l'acide chlorhydrique le résidu alcalin et, dans la dissolution que l'on étend préalablement d'une grande quantité d'eau, on sépare le tellure au moyen de l'acide sulfureux. Il faut avoir soin que le tellure ne contienne pas alors du sulfate de chaux.

On peut cependant aussi analyser avec exactitude par voie humide les combinaisons du tellure et du mercure, ainsi que les combinaisons des acides du tellure et des oxydes du mercure. On les dissout dans l'eau régale : si la combinaison oxydée du tellure et du mercure dont on veut faire l'analyse, est soluble dans l'acide nitrique, on emploie cet acide pour effectuer la dissolution de la combinaison ; mais on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique à la dissolution. On étend le tout d'une quantité d'eau qui ne soit pas trop faible ; on ajoute de l'acide phosphoreux (on peut employer l'acide que l'on obtient en maintenant le phosphore exposé à l'action de l'air humide) et on laisse reposer pendant quelque temps (vingt-quatre à trente-six heures) à la température ordinaire. On a bien indiqué, page 582, que l'acide phosphoreux peut effectuer la réduction de l'acide tellureux ; mais cette réduction ne s'opère point à la température ordinaire dans les dissolutions étendues : le mercure, au contraire, se sépare complètement à l'état de protochlorure de mercure dont on peut déterminer la quantité. Dans la liqueur filtrée, on précipite l'acide tellureux au moyen de l'acide sulfureux ou bien au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on traite par le gaz chlore une combinaison de tellure et de mercure, tout le tellure et tout le mercure se volatilisent à l'état de chlorures volatils qui se dissolvent dans l'eau. On peut alors, dans cette dissolution, séparer le tellure du mercure de la manière qui vient d'être indiquée. On doit seulement observer que le tellure est contenu dans la dissolution à l'état d'acide tellurique que l'on peut du reste facilement transformer en acide tellureux.

Séparation du tellure et de l'or.

Le tellure et l'or se rencontrent ensemble dans plusieurs combinaisons naturelles. Si la combinaison qui les contient tous les deux en même temps et dont on veut faire l'analyse, est en dissolution dans l'eau régale, on peut séparer l'or au moyen du sulfate de protoxyde de fer qui n'opère pas la réduction de l'acide tellureux. Dans la dissolution filtrée, on doit alors précipiter l'acide tellureux à l'état de sulfure de tellure au moyen du gaz hydrogène sulfuré, afin de le séparer ainsi du fer : on pourrait aussi, même en présence des sels de fer, réduire l'acide tellureux au moyen de l'acide sulfureux, après avoir préalablement séparé autant que

possible l'acide nitrique en le décomposant au moyen de l'acide chlorhydrique.

On peut aussi, après avoir dissous la combinaison dans l'eau régale et avoir séparé autant que possible de cette dissolution l'acide nitrique en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique, précipiter en même temps le tellure et l'or par l'acide sulfureux. On lave le précipité, puis on le traite par l'acide nitrique qui dissout le tellure, tandis qu'il ne dissout pas l'or dont on peut, par suite, déterminer la quantité. Si l'on a eu soin de recueillir ensemble sur un filtre pesé d'avance l'or et le tellure tels qu'ils ont été précipités par l'acide sulfureux et si l'on a déterminé leur poids, on peut, en retranchant de ce poids celui de l'or déterminé d'autre part, obtenir par différence la quantité de tellure. On peut, du reste, dans la dissolution nitrique, précipiter le tellure au moyen de l'acide sulfureux, après avoir préalablement décomposé l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique.

Séparation des acides du tellure et de l'oxyde de plomb.

Pour effectuer dans une combinaison la séparation des acides du tellure et de l'oxyde de plomb, on dissout cette combinaison dans l'acide nitrique. On dissout aussi dans l'acide nitrique, lorsqu'on veut y séparer le plomb du tellure, la combinaison du tellure et du plomb qui, à l'état pulvérulent, est vivement attaquée par cet acide même à la température ordinaire. Pour que la dissolution soit complète, on n'a besoin que de laisser le tout en contact pendant quelque temps, sans qu'il soit nécessaire de chauffer : avec l'aide de la chaleur, la dissolution totale s'opère rapidement. On étend d'eau la dissolution, et on y ajoute un huitième de son volume d'alcool, puis de l'acide sulfurique étendu ; après que le sulfate de plomb s'est bien déposé, on le recueille sur un filtre, on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté de l'alcool, puis on détermine son poids. On chauffe la liqueur filtrée, afin d'en chasser l'alcool ; on la fait ensuite chauffer avec de l'acide chlorhydrique, afin de décomposer l'acide nitrique qu'elle contient, puis on y réduit l'acide tellureux au moyen de l'acide sulfureux.

On peut aussi séparer l'acide tellureux de l'oxyde de plomb au moyen de l'acide chlorhydrique : l'oxyde de plomb est ainsi transformé en chlorure de plomb dont on peut au moyen de l'alcool concentré déterminer la précipitation complète. Il est cependant préférable d'opérer leur séparation au moyen de l'acide sulfurique.

On ne peut séparer complètement l'oxyde de plomb des acides du tellure, ni au moyen du traitement par le sulfure d'ammonium, ni par la fusion avec du carbonate de soude et du soufre. Le sulfure de plomb qui se sépare ainsi, contient une petite quantité de tellure.

La décomposition du tellure de plomb peut très bien être opérée au moyen du gaz chlore.

Séparation des acides du tellure et des combinaisons oxygénées de l'antimoine.

On rencontre quelquefois l'antimoine avec le tellure dans une même combinaison. On sépare dans la dissolution de la combinaison le tellure au moyen de l'acide sulfureux qui ne réduit pas l'antimoine des dissolutions de ses combinaisons oxygénées. La présence de l'acide tartrique que l'on est dans l'habitude d'ajouter toujours aux dissolutions de l'antimoine pour pouvoir les étendre d'eau, est sans influence sur la réduction du tellure au moyen de l'acide sulfureux.

Séparation des acides du tellure et des acides de l'arsenic.

On peut aussi opérer cette séparation au moyen de l'acide sulfureux qui réduit l'acide arsénique seulement à l'état d'acide arsénieux, mais ne réduit pas ce dernier à l'état métallique. Il faut avoir soin de ne pas ajouter une quantité trop petite d'acide chlorhydrique, parce que, sans cela, le tellure ne pourrait pas être complètement réduit à l'état métallique.

Séparation des acides du tellure et des oxydes terreux.

Lorsque les acides du tellure se trouvent avec les oxydes terreux dans une même combinaison, on doit, pour en opérer la séparation, dissoudre la combinaison dans l'acide chlorhydrique : en chauffant cette dissolution, on peut y transformer l'acide tellurique (lorsque le tellure existe dans la combinaison à cet état) en acide tellureux. On précipite ensuite ce dernier à l'état de sulfure de tellure au moyen du gaz hydrogène sulfuré et on détermine dans la liqueur filtrée l'oxyde terreux que contenait la combinaison.

On peut aussi, dans la dissolution chlorhydrique de la combinaison, précipiter l'acide tellureux au moyen de l'acide sulfureux, recueillir le tellure sur un filtre et déterminer dans la dissolution filtrée l'oxyde terreux. Cette marche ne peut cependant pas être employée lorsque la combinaison à analyser contient des oxydes alcalino-terreux, parce que leurs combinaisons avec l'acide sulfurique sont ou insolubles ou très peu solubles dans l'acide chlorhydrique. Mais si, pour opérer la réduction de l'acide tellureux, on emploie l'acide phosphoreux au lieu de l'acide sulfureux, la séparation peut être opérée : en effet, les oxydes alcalino-terreux donnent avec l'acide phosphorique des combinaisons qui sont solubles dans l'acide chlorhydrique.

Dans les combinaisons que les oxydes alcalino-terreux forment avec l'acide tellureux et l'acide tellurique, on pourrait incontestablement déterminer la quantité de la base en mélangeant la combinaison avec du chlorure d'ammonium dans un petit creuset de porcelaine et en calcinant le mélange jusqu'à volatilisation du chlorure d'ammonium. On doit répéter cette opération jusqu'à ce que le poids du chlorure qui reste comme résidu ne change plus. Le tellure se volatilise complètement.

Séparation des acides du tellure et des oxydes alcalins.

Lorsque les tellurates et les tellurites sont en dissolution dans l'acide chlorhydrique (si ce sont des tellurates, on chauffe la dissolution pour transformer ces tellurates en tellurites), on peut, dans la dissolution acide, opérer la séparation de la même manière que celle des oxydes terreux.

Si la combinaison est solide, on peut y déterminer très exactement la quantité d'oxyde alcalin, en la calcinant avec du chlorure d'ammonium. On mélange la combinaison avec cinq fois autant de chlorure d'ammonium pur et on chauffe le mélange jusqu'à volatilisation de ce sel. Bien que, après la volatilisation du chlorure d'ammonium, on ait eu soin de soumettre, non sans nécessité, le résidu à l'action d'une chaleur intense, le chlorure alcalin n'est pas passé à l'état de fusion et peut facilement être mélangé avec une nouvelle quantité de chlorure d'ammonium. Lorsque, après deux calcinations et deux pesées consécutives, le poids reste le même, l'expérience est terminée. Ordinairement, la totalité du tellure est séparée par une seule calcination de la combinaison avec du chlorure d'ammonium. De la quantité de chlorure alcalin ainsi obtenue, on déduit la quantité d'oxyde alcalin contenue dans la combinaison.

Séparation du tellure métallique de ses combinaisons avec d'autres métaux, au moyen du gaz chlore.

Le tellure métallique, lorsqu'il se trouve avec d'autres métaux, dans une même combinaison, peut très bien être séparé de beaucoup d'entre eux au moyen du gaz chlore. Pour ces analyses, on se sert de l'appareil qui a été représenté page 296. On place dans la boule D la combinaison tellurique à analyser. On détermine le poids de cette boule avant et après y avoir introduit la matière à analyser : on introduit dans le récipient E de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide chlorhydrique, puis on adapte les unes aux autres toutes les pièces de l'appareil. Lorsque l'appareil est bien disposé, on y fait passer du gaz chlore jusqu'à ce qu'il en soit complètement rempli. Les combinaisons, même lorsqu'elles sont en poudre fine, ne sont pas fortement attaquées à la température ordinaire par le gaz chlore, tandis que le contraire a lieu lorsqu'on chauffe. Le chlorure de tellure qui prend naissance, distille, tandis que les combinaisons du chlore avec les autres métaux, qui ne sont pas volatiles, restent dans la boule. Il se produit du chlorure blanc de tellure, lorsque le courant de gaz chlore que l'on fait passer sur la combinaison tellurique à analyser est assez fort et lorsque la combinaison elle-même est maintenue, pendant l'action du gaz chlore, à une température un peu élevée. Si, au contraire, le courant de gaz est faible et si la chaleur est assez intense, il se forme du chlorure noir de tellure qui passe à la distillation sous forme de vapeurs d'une couleur brun-violet. On fait passer le chlorure de tellure dans le récipient E qui contient

de l'acide chlorhydrique étendu d'eau. Le chlorure blanc de tellure se dissout ainsi complètement, tandis que, par l'action de l'eau pure, il se séparerait de l'acide tellureux. Le chlorure noir de tellure, au contraire, ne se dissout pas complètement dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et laisse séparer du tellure métallique de couleur noire : si on le traitait par l'eau pure, il se séparerait un mélange d'acide tellureux et de tellure métallique. — Si l'on continue pendant trop longtemps à faire passer du gaz chlore, il se produit dans la liqueur chlorhydrique une certaine quantité d'acide tellurique que l'on doit transformer en acide tellureux en faisant chauffer la liqueur, avant de précipiter le tellure par l'acide sulfureux.

Lorsque, l'opération étant terminée, il ne se volatilise plus de chlorure de tellure, on laisse refroidir le tout, puis on réduit, au moyen de l'acide sulfureux ou d'un sulfite alcalin, l'acide tellureux qui est dissous dans la liqueur du récipient E. Si, dans l'opération, il s'est produit du protochlorure de tellure, et si, par suite, il s'est séparé du tellure métallique dans la liqueur du récipient E, il n'est pas nécessaire de recueillir sur un filtre ce tellure avant d'opérer la réduction de l'acide tellureux dissous. Pour ce qui concerne les chlorures non volatils, on les analyse par les méthodes qui ont été indiquées précédemment. — On peut séparer ainsi le tellure de la plupart des métaux, même de l'or avec lequel il se rencontre dans la nature.

XLVIII. — SELENIUM.

DOSAGE DU SELENIUM ET DE L'ACIDE SÉLÉNIEUX.

Si l'acide sélénieux est en dissolution dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale et si l'on veut déterminer la quantité d'acide sélénieux qui existe dans la dissolution, on peut évaporer la dissolution au bain-marie jusqu'à siccité. Mais on ne doit chauffer que jusqu'à 100 degrés et s'abstenir d'exposer le résidu de l'évaporation à une température plus élevée, parce que l'acide sélénieux pourrait alors commencer à se volatiliser. Si la dissolution contient de l'acide nitrique, cet acide n'est pas entièrement volatilisé par l'action d'une température de 100 degrés : on doit alors ajouter une petite quantité d'eau et évaporer de nouveau à 100 degrés : la portion de l'acide nitrique qui avait résisté à la première évaporation, se volatilise dans la seconde.

Si l'acide sélénieux est en dissolution dans l'eau et si la dissolution contient en même temps de l'acide nitrique, on ne peut pas en déterminer la quantité par la méthode qui a été indiquée page 526 pour le dosage de l'acide arsénique, et qui consiste à évaporer jusqu'à siccité la dissolution, après y avoir ajouté un poids déterminé d'oxyde de plomb, et à calciner

le résidu de la dessiccation jusqu'à ce que le nitrate de plomb soit décomposé. Si l'on applique cette méthode au cas qui nous occupe ici, il se volatilise de l'acide sélénieux dont une partie se dépose sur le couvercle de platine concave dont on a recouvert le creuset de porcelaine dans lequel on opère la calcination.

Lorsque le selenium existe dans une dissolution à l'état d'acide sélénieux, la meilleure manière d'en effectuer la détermination est de traiter par l'acide sulfureux, en opérant de la même manière que pour le tellure. On rend acide au moyen de l'acide chlorhydrique la liqueur qui contient l'acide sélénieux, puis on y ajoute une dissolution d'acide sulfureux ou de sulfite alcalin. Dans la plupart des cas, le selenium est ainsi réduit en peu de temps et se sépare sous forme d'une poudre de couleur rouge-cinabre qui reste pendant longtemps en suspension dans la liqueur. Mais si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition, le selenium réduit se rassemble sous un très petit volume et prend une couleur noire. Si, par une nouvelle addition de sulfite alcalin, il ne se produit plus de coloration rouge, cela indique que tout le selenium a été réduit; on le recueille alors sur un filtre, on le lave, on le dessèche à 100 degrés et on le pèse.

On doit cependant observer que le selenium est souvent réduit avec beaucoup de lenteur par l'acide sulfureux. Dans tous les cas, il est bon, du reste, comme dans la réduction de l'acide tellureux au moyen de l'acide sulfureux, d'ajouter une nouvelle quantité de sulfite alcalin à la liqueur dont on a séparé le selenium et de la laisser reposer pendant quelque temps dans un endroit chaud. S'il ne se précipite plus de selenium, on peut être sûr que la totalité du selenium avait été réduite dans la première opération.

Une dissolution d'acide sélénieux pur n'est pas réduite par l'acide sulfureux, même avec l'aide de la chaleur. Il est indispensable d'ajouter une petite quantité d'acide chlorhydrique pour que la réduction de l'acide sélénieux au moyen de l'acide sulfureux puisse commencer à s'opérer. Si, au lieu d'acide chlorhydrique, on emploie de l'acide sulfurique étendu, la réduction de l'acide sélénieux au moyen de l'acide sulfureux ne s'opère que très lentement et incomplètement.

Si la dissolution dans laquelle on veut doser l'acide sélénieux contient en même temps de l'acide nitrique, on doit, avant d'ajouter le sulfite alcalin, décomposer d'abord l'acide nitrique au moyen de l'acide chlorhydrique. Dans ce but, on chauffe la liqueur et, pendant que la liqueur est chaude, on y ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique, en continuant à en ajouter jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. On précipite ensuite le selenium au moyen de l'acide sulfureux.

Lorsque le selenium existe dans une dissolution à l'état d'acide sélénieux, on peut également en effectuer la réduction au moyen de l'acide phosphoreux : mais cette réduction (comme la réduction au moyen de l'acide sulfureux) ne peut avoir lieu qu'en présence de l'acide chlorhydrique : elle s'opère du reste bien plus difficilement et bien plus lentement que la

réduction de l'acide tellureux au moyen de l'acide phosphoreux. Elle peut cependant être complète lorsqu'on se conforme aux indications qui ont été données, page 582, pour la réduction de l'acide tellureux. On évapore le tout au bain-marie jusqu'à consistance de sirop liquide ; on ajoute de l'eau, on recueille sur un filtre pesé d'avance le selenium qui s'est séparé et on répète cette opération jusqu'à ce que, en évaporant de nouveau, il ne se sépare plus de selenium.

Pour la séparation du selenium, on doit du reste presque toujours préférer l'acide sulfureux à l'acide phosphoreux. Il existe cependant quelques cas dans lesquels il n'est pas convenable d'employer l'acide sulfureux et dans lesquels on doit préférer l'acide phosphoreux.

Dosage des acides du selenium à l'état de sulfure de selenium.

L'acide sélénieux peut être complètement précipité de ses dissolutions au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure jaune de selenium qui, après avoir été desséché, prend une teinte rouge très prononcée [ce sulfure présente du reste tous les caractères d'un mélange intime de soufre et de selenium dans le rapport correspondant à la formule SeS_2 (ANALYSE QUALITATIVE, page 439)]. Du poids du précipité desséché à 100 degrés, on peut déduire exactement la quantité de selenium ou d'acide sélénieux contenue dans la dissolution.

Si, cependant, on ne peut pas être complètement certain que le sulfure de selenium obtenu soit entièrement pur et si on suppose qu'il est mélangé avec une certaine quantité de soufre, on doit en faire l'analyse afin de déterminer la quantité de selenium qu'il contient. Pour y arriver, on en effectue l'oxydation en le traitant, pendant qu'il est encore humide, avec le filtre, par l'eau régale ou mieux par l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse. On peut aussi, en opérant d'une manière convenable, obtenir au moyen de l'acide nitrique fumant la dissolution complète du sulfure de selenium. L'oxydation du sulfure de selenium peut, du reste, être effectuée facilement et rapidement par l'action du gaz chlore, conformément aux indications qui ont été données page 584 pour l'oxydation du sulfure de tellure lorsqu'on veut déterminer la quantité de tellure qu'il contient. Le selenium est oxydé par le gaz chlore avant le soufre : il est bon, du reste, de ne pas oxyder seulement le selenium, mais d'oxyder complètement le sulfure de selenium, parce que le soufre qui se sépare d'abord, bien qu'il soit d'une couleur entièrement jaune, peut néanmoins contenir une petite quantité de selenium. — Si la dissolution contient de l'acide sélénique, on la chauffe jusqu'à ce que l'odeur de chlore ne se fasse plus sentir ; on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique et on chauffe de nouveau. Lorsque la dissolution ne sent plus le chlore, on réduit l'acide sélénieux à l'état de selenium métallique au moyen de l'acide sulfureux.

Dosage du selenium par la transformation en séléniocyanure de potassium et la séparation du selenium des dissolutions de ce composé.

Le selenium, lorsqu'il existe dans une combinaison à l'état d'acide sélénieux ou d'acide séléinique, aussi bien que lorsqu'il s'y trouve à l'état de séléniure, peut très bien y être déterminé en faisant fondre la combinaison avec du cyanure de potassium. Il se produit ainsi du séléniocyanure de potassium qui se dissout entièrement dans l'eau : on peut précipiter complètement le selenium de cette dissolution en la sursaturant par l'acide chlorhydrique étendu.

Si l'on fait fondre de l'acide sélénieux pur avec du cyanure de potassium, on ne peut souvent pas éviter une petite perte, même lorsqu'on opère la fusion dans un ballon à long col : en effet, une petite quantité d'acide sélénieux se volatilise avant que le cyanure de potassium ait pu agir sur elle.

Lorsque le selenium est à l'état d'acide sélénieux ou d'acide séléinique et lorsqu'on veut le traiter par le cyanure de potassium pour en effectuer la séparation, il est donc nécessaire d'y ajouter un petit excès de carbonate alcalin et d'évaporer le tout jusqu'à siccité. Si la combinaison dont on veut séparer le selenium, est un sel neutre, l'addition de carbonate alcalin n'est pas utile.

La masse évaporée est mélangée aussi bien que possible avec sept à huit fois autant de cyanure de potassium : un mélange intime n'est pas nécessaire. La fusion peut être opérée, soit dans un matras à long col, soit dans un creuset de porcelaine : elle doit du reste toujours avoir lieu dans une atmosphère de gaz hydrogène. On se sert par conséquent pour cette fusion de l'appareil représenté page 178, lorsqu'on emploie un creuset de porcelaine, ou de l'appareil représenté page 586, lorsqu'on emploie un matras à long col. Bien que le selenium ne soit pas aussi sensible que le tellure (page 587) à l'action d'une très petite quantité d'air atmosphérique, de nombreuses expériences ont cependant démontré que l'on obtient des résultats exacts, seulement lorsque la fusion a lieu dans une atmosphère de gaz hydrogène. On doit surtout avoir soin que, pendant le refroidissement, une petite quantité d'air ne pénètre pas jusqu'à la masse fondue. La fusion s'opère très bien à une température assez peu élevée pour que le creuset de porcelaine ou le matras de verre ne soient pas attaqués par le cyanure de potassium.

La masse fondue est de couleur brune : elle se dissout complètement dans l'eau en donnant naissance à une dissolution incolore. On étend cette dissolution d'une quantité d'eau qui ne soit pas trop considérable ; on la porte à l'ébullition et on l'y maintient pendant quelque temps : on laisse refroidir, on sursature par l'acide chlorhydrique et on chauffe de nouveau pendant un peu de temps. La totalité du selenium se sépare ainsi et se dépose rapidement : on le recueille sur un filtre, on le lave, on le dessèche à 100 degrés, puis on en détermine le poids.

Il est absolument nécessaire d'opérer exactement comme on l'a indiqué. Si on étend la dissolution d'une quantité d'eau trop considérable, le selenium se sépare plus difficilement et bien plus lentement.

La masse fondue est bien formée de séléniocyanure de potassium; mais, en même temps que ce composé, il s'est produit du sélénure de potassium. Si, donc, on sursature par l'acide chlorhydrique étendu la dissolution de la masse fondue dans de l'eau à la température ordinaire, il se dégage du gaz hydrogène sélénié, et un papier, imprégné d'une dissolution d'oxyde de plomb que l'on maintient à la surface, prend une couleur brune. Il n'en est pas ainsi lorsqu'on chauffe la dissolution de la masse fondue avant de la sursaturer par l'acide chlorhydrique : le sélénure de potassium est alors transformé, par l'excès de cyanure de potassium, en séléniocyanure de potassium.

On obtient par cette méthode des résultats très exacts. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du selenium réduit, on ne peut ordinairement plus découvrir de selenium ou bien on ne peut en découvrir que des traces très peu considérables qui s'y trouvent à l'état d'acide sélénieux : on peut en effectuer la séparation du selenium au moyen de l'acide sulfureux (1).

Le selenium n'est pas seulement transformé en séléniocyanure de potassium par la fusion avec le cyanure de potassium, mais il se produit également du séléniocyanure de potassium lorsqu'on chauffe une dissolution de cyanure de potassium dans laquelle on a introduit du selenium. Si le selenium est à un état de grande division, la dissolution s'effectue assez facilement. La dissolution contient du séléniocyanure de potassium : par la sursaturation au moyen de l'acide chlorhydrique, le selenium en est complètement précipité. Cette propriété du selenium de se dissoudre dans une dissolution de cyanure de potassium avec l'aide de la chaleur, peut, dans quelques cas, être utilisée avec beaucoup d'avantage pour la séparation du selenium et des autres substances.

Les acides du selenium, au contraire, ne se transforment pas en séléniocyanure de potassium lorsqu'on chauffe et même lorsqu'on fait bouillir pendant très longtemps leur dissolution avec une dissolution de cyanure de potassium. Si l'on sursature alors la dissolution par l'acide chlorhydrique, il ne se produit pas la plus légère séparation de selenium et l'acide sélénieux peut être précipité par le gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure jaune de selenium.

Dosage du selenium dans l'acide sélénieux, l'acide sélénique et les combinaisons salines de ces acides, par la calcination avec un carbonate alcalin dans une atmosphère de gaz hydrogène et par la séparation du selenium des dissolutions des sélénures alcalins au moyen d'un courant d'air atmosphérique.

Si, après avoir mélangé les acides du selenium ou leurs combinaisons salines avec un carbonate alcalin, on fait fondre le mélange dans une

(1) Dans une dissolution très étendue de séléniocyanure de potassium dont le selenium

atmosphère de gaz hydrogène, la totalité du selenium passe à l'état de sélénure de potassium ou de sélénure de sodium que l'on dissout dans l'eau : dans la dissolution ainsi obtenue, on peut précipiter complètement le selenium, en y faisant passer lentement un courant d'air atmosphérique.

On mélange la combinaison dans un creuset de porcelaine avec cinq à six fois autant de carbonate alcalin. Il est tout à fait convenable d'employer ici un mélange d'atomes égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude et de le mélanger avec un poids égal de chlorure de potassium ou de chlorure de sodium. Il est nécessaire d'ajouter du chlorure de potassium ou du chlorure de sodium, parce que, en opérant ainsi, la masse fond plus facilement et le creuset risque moins d'être attaqué. On recouvre encore le tout d'une couche de chlorure alcalin et on fait fondre dans une atmosphère de gaz hydrogène. La fusion s'opère à une température un peu élevée : on maintient le tout en fusion pendant un quart d'heure et on a bien soin de faire refroidir le tout dans un courant de gaz hydrogène qui soit assez rapide. On dissout dans l'eau la masse fondue qui est de couleur brun-rougeâtre. La dissolution que l'on étend d'une quantité d'eau qui doit être assez forte, est d'abord légèrement colorée. On y fait passer lentement un courant d'air atmosphérique qui lui fait prendre une couleur brun foncé et détermine la précipitation de la totalité du selenium : au bout de vingt-quatre heures, on filtre, et, après avoir lavé le selenium ainsi obtenu, on le dessèche à 100 degrés.

Par la fusion de la masse dans un creuset de porcelaine, la couverture du creuset est ordinairement assez fortement attaquée et il se sépare des parcelles qui se détachent de la masse même du creuset. On doit donc peser le creuset de porcelaine avant et après l'expérience. La différence entre ces deux poids représente le poids des parcelles du creuset qui se sont dissoutes et doit être retranchée du poids du selenium obtenu. On peut aussi dissoudre le selenium dans l'acide nitrique et déterminer le poids du résidu insoluble qui représente les parcelles qui se sont détachées du creuset. Le poids ainsi déterminé doit s'accorder avec la perte qu'a subi le creuset de porcelaine, ainsi que nous l'avons déjà fait observer pour la fusion des combinaisons du tellure avec les carbonates alcalins (page 589).

DOSAGE DE L'ACIDE SÉLÉNIQUE.

Lorsque le selenium se trouve dans une liqueur à l'état d'acide sélénique, on ne peut ni le réduire à l'état de selenium métallique au moyen de l'acide sulfureux, ni précipiter le selenium au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de selenium. On doit, ainsi que nous l'avons déjà indiqué précédemment, faire chauffer la liqueur avec de l'acide chlorhydrique à une température peu élevée, en continuant jusqu'à ce qu'il ne se dégage s'est séparé très lentement par la sursaturation au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, il se sépare encore, après la filtration du selenium réduit une trace de selenium lorsqu'on laisse reposer le tout pendant quelque temps. Ce selenium présente une teinte bleue remarquable : lorsqu'on le laisse reposer pendant très longtemps, il devient rougeâtre.

plus de chlore. L'acide sélénique est réduit par l'acide chlorhydrique à l'état d'acide sélénieux dont on peut déterminer le selenium, soit par la réduction au moyen de l'acide sulfureux, soit par la précipitation au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de selenium. On peut aussi, comme nous l'avons déjà fait remarquer, le déterminer comme l'acide sélénieux par une des méthodes que nous venons d'indiquer.

Mais ce n'est pas ainsi, bien qu'à tort, que l'on détermine ordinairement la quantité de l'acide sélénique contenu dans une dissolution. On détermine en général l'acide sélénique dans des dissolutions neutres ou acides en le précipitant à l'état de séléniate de baryte et en déduisant de son poids celui de l'acide sélénique : dans ce mode de détermination, on admet que le séléniate de baryte est presque aussi insoluble que le sulfate de baryte dans l'eau et dans les acides étendus.

Cette méthode de dosage doit, du reste, être rejetée, et surtout pour deux causes. Le séléniate de baryte possède à un degré bien plus élevé que le sulfate de baryte, de la tendance à former avec les sels de baryte solubles des combinaisons dont les éléments sont liés par une affinité telle que l'on ne peut plus ou que l'on ne peut qu'avec difficulté les séparer par l'action de l'eau chaude. Même lorsqu'on continue le lavage jusqu'à ce qu'on ne puisse plus découvrir de baryte (au moyen de l'acide sulfurique étendu) dans l'eau de lavage, le séléniate de baryte ainsi lavé contient encore des quantités assez considérables de chlorure de baryum, de nitrate de baryte, de chlorate de baryte ou d'autres sels de baryte.

En outre, le séléniate de baryte n'est pas aussi insoluble que le sulfate de baryte, surtout dans les acides étendus. Si on précipite dans une dissolution l'acide sélénique au moyen d'un sel de baryte et si on ajoute à la liqueur environ un sixième de son volume d'alcool ou bien une quantité telle que les sels de baryte solubles comme le nitrate de baryte, le chlorure de baryum, etc., qui existent dans la dissolution, ne soient pas précipités, on obtient de nouveau un précipité assez considérable de séléniate de baryte ; mais le séléniate de baryte ainsi précipité est impur et contient les sels de baryte de tous les acides qui sont contenus dans la dissolution.

Malgré cela, l'acide sélénique n'a pas été complètement précipité. Si, en effet, dans la liqueur que l'on a séparée de ce précipité par filtration, on précipite la baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu, si, de la dissolution dont on a séparé le sulfate de baryte, on chasse l'alcool au moyen d'une faible chaleur, on peut y reconnaître la présence de quantités assez considérables d'acide sélénique en le transformant en acide sélénieux au moyen de l'acide chlorhydrique et en réduisant l'acide sélénieux au moyen de l'acide sulfureux.

Il est très possible que, dans la précipitation de l'acide sélénique au moyen d'un sel de baryte sans employer l'alcool, on obtienne un résultat qui soit exact à l'apparence. En effet, le séléniate de baryte précipité peut être mélangé avec une quantité des autres sels de baryte qui soit précisé-

ment équivalente à la quantité de séléniate de baryte qui est restée dissoute et qui a échappé à la précipitation.

L'expérience a démontré en effet que, par la première précipitation, on obtient 97,6 à 100,5 pour 100 de la quantité de séléniate de baryte que l'on devrait obtenir d'après le calcul. Mais si, après avoir calciné ce séléniate de baryte, on le traite par l'acide chlorhydrique, les sels de baryte solubles sont dissous par cet acide (c'est ce qui a lieu notamment lorsque le séléniate de baryte contenait du nitrate de baryte), et la quantité de séléniate de baryte s'est abaissée jusqu'à 95,3 et 98,2 pour 100. — Par l'action de l'alcool, on obtient encore 5,08 et 11,06 pour 100 de séléniate de baryte qui, calcinés, puis traités par les acides, s'abaissent à 4,46 et 9,4 pour 100. Après la purification par les acides, on obtient par conséquent 99,76 et 107,6 pour 100 de séléniate de baryte. Malgré cela, la liqueur dont on a séparé le séléniate de baryte précipité, tient encore en dissolution des quantités assez considérables d'acide sélénique qui, lorsqu'on en effectue la réduction, donnent une quantité de selenium assez considérable pour représenter plusieurs centièmes de séléniate de baryte.

La concentration plus ou moins grande de la dissolution et la nature des sels qui y sont contenus, sont les causes dont dépend toujours la précipitation d'une quantité plus ou moins grande de sels étrangers avec le séléniate de baryte. Ainsi, dans une dissolution très étendue qui contient du nitrate de potasse et du nitrate de soude, on n'obtient au moyen du nitrate de baryte que 74,75 pour 100 de la quantité de séléniate de baryte que l'on devrait obtenir. Si l'on réduit ensuite par évaporation la liqueur à un plus petit volume et si l'on y ajoute de l'alcool, on obtient encore ici 32,91 pour 100 de séléniate de baryte : on obtient donc en tout 107,66 pour 100 de séléniate de baryte. Cependant, par la réduction au moyen de l'acide sulfureux, on obtient encore une quantité de selenium suffisante pour représenter plusieurs centièmes de séléniate de baryte.

On voit donc que la précipitation de l'acide sélénique à l'état de séléniate de baryte peut conduire à des résultats tout à fait erronés.

Si une dissolution contient seulement de l'acide sélénique ou ne contient en même temps que de l'acide nitrique, on peut déterminer la quantité d'acide sélénique au moyen d'un poids connu d'oxyde de plomb, conformément à la méthode que l'on emploie ordinairement pour la détermination de l'acide arsénique dans les mêmes circonstances, et qui a été décrite page 528.

SÉPARATION DES ACIDES DU SELENIUM.

Séparation des acides du selenium et des oxydes du chrome, de l'uranium, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse.

La séparation de l'acide sélénieux et des oxydes que nous venons d'indiquer peut être opérée au moyen du gaz hydrogène sulfuré, après avoir

ajouté de l'acide chlorhydrique à la dissolution. On détermine alors la quantité de sulfure de selenium précipité; mais, si on a quelque raison de supposer que ce sulfure peut être mélangé avec du soufre, on doit y déterminer la quantité du selenium par les méthodes qui ont été indiquées page 600.

Comme les oxydes indiqués ne sont pas réduits lorsqu'on traite par l'acide sulfureux leurs dissolutions dans l'acide chlorhydrique, on peut, au moyen de l'acide sulfureux, les séparer de l'acide sélénieux qui est réduit par ce réactif à l'état de selenium.

Mais si c'est l'acide sélénieux qui est en combinaison avec les oxydes indiqués, on doit d'abord transformer l'acide sélénieux en acide sélénieux en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution de la combinaison et en faisant chauffer le tout pour pouvoir ensuite opérer la séparation du selenium au moyen du gaz hydrogène sulfuré ou bien au moyen de l'acide sulfureux. On peut du reste, dans ce cas, opérer également la séparation au moyen du sulfure d'ammonium : en effet, par l'action du réactif, la plupart des oxydes indiqués peuvent être séparés à l'état de sulfures, tandis que l'acide sélénieux n'est pas modifié.

On peut aussi analyser les sélérites en les traitant de la manière suivante : On ajoute à leur dissolution dans l'eau ou dans les acides une quantité d'hydrate de potasse telle qu'il n'y en ait pas un trop grand excès et on fait passer ensuite dans la liqueur du gaz chlore jusqu'à ce que ce gaz soit en excès. Le précipité formé par la potasse se redissout ainsi. On sursature la dissolution par l'ammoniaque, puis on ajoute du sulfure d'ammonium. Par l'action de l'ammoniaque, le cobalt et le nickel, lorsqu'il y en a, peuvent être précipités à l'état de peroxydes; mais ces peroxydes sont transformés en sulfures par le sulfure d'ammonium. L'acide sélénieux a été transformé en acide sélénieux qui n'est pas modifié par le sulfure d'ammonium.

Si les métaux des oxydes indiqués sont en combinaison avec le selenium et si l'on veut en effectuer la séparation, on dissout la combinaison dans l'acide nitrique, dans l'eau régale ou mieux dans l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse et, dans la dissolution, on sépare l'acide sélénieux des oxydes métalliques de la manière qui vient d'être indiquée. Plusieurs de ces séléniures peuvent du reste très bien être décomposés au moyen du gaz chlore par une méthode qui sera indiquée plus loin.

On ne réussit pas à séparer, du moins complètement, l'acide sélénieux de ceux des oxydes indiqués dont les sulfures sont insolubles dans les sulfures alcalins, en saturant les dissolutions de ces oxydes par l'ammoniaque et en les traitant ensuite par le sulfure d'ammonium. En faisant fondre avec un mélange de carbonate alcalin et de soufre les combinaisons solides du selenium avec les métaux indiqués ou les sélérites des oxydes indiqués et en traitant par l'eau la masse fondue, la totalité du selenium ne se dissout pas dans la dissolution de sulfure alcalin, mais il en reste une petite

quantité dans le résidu avec les sulfures insolubles. On n'a pas essayé si, en faisant fondre à plusieurs reprises le résidu avec le mélange de soufre et de carbonate alcalin, on ne pourrait pas arriver à séparer la totalité du selenium.

Séparation des acides du selenium et des oxydes du cuivre, du bismuth et du cadmium.

On ne peut pas non plus séparer complètement l'acide sélénieux des oxydes du cuivre, du bismuth et du cadmium, ni, dans une dissolution, au moyen du sulfure d'ammonium, ni, dans une combinaison solide, par la fusion avec un mélange de carbonate alcalin et de soufre. Dans une dissolution, on peut essayer d'opérer la séparation, soit au moyen de l'acide sulfureux, soit en transformant au moyen du gaz chlore l'acide sélénieux en acide séléinique, conformément à ce qui a été indiqué page 606. Si ces oxydes sont en combinaison avec l'acide séléinique, on peut les précipiter de la dissolution à l'état de sulfures, tant au moyen de l'hydrogène sulfuré qu'au moyen du sulfure d'ammonium ; l'acide séléinique ne subit ainsi aucune modification.

En ce qui concerne les combinaisons du selenium avec les métaux des mêmes oxydes, et surtout la combinaison du selenium avec le cuivre, on peut très bien les décomposer au moyen du gaz chlore, conformément à la méthode qui sera indiquée plus loin.

Séparation des acides du selenium et de l'oxyde d'argent.

Lorsque la combinaison est en dissolution dans l'acide nitrique, on précipite dans la dissolution l'oxyde d'argent à l'état de chlorure d'argent. Si c'est du séléniure d'argent que l'on veut analyser, on le dissout aussi dans l'acide nitrique, puis on traite la dissolution de la même manière. Le séléniure d'argent se dissout difficilement dans l'acide nitrique étendu, tandis qu'il se dissout assez facilement dans l'acide nitrique concentré.

Si l'on fait fondre le séléniure d'argent ou le sélénite d'argent avec un mélange de carbonate alcalin et de soufre et si on traite par l'eau la masse fondue, le sulfure d'argent qui reste insoluble contient seulement une très petite quantité de selenium. On n'a pas essayé si, en faisant fondre à plusieurs reprises le résidu avec le mélange de carbonate alcalin et de soufre, la totalité du selenium ne pourrait pas être séparée de l'argent.

Si l'on calcine le séléniure d'argent dans une atmosphère de gaz hydrogène, il perd du selenium ; mais, même en maintenant le séléniure d'argent au rouge pendant que l'on fait passer le courant de gaz hydrogène, il n'est pas possible de séparer de l'argent la totalité du selenium : il reste comme résidu de l'argent de couleur noire qui contient une petite quantité de selenium.

La décomposition du séléniure d'argent que l'on rencontre dans la nature, peut être opérée très facilement au moyen du gaz chlore.

Séparation des acides du selenium et des oxydes du mercure.

La séparation du selenium et du mercure, ainsi que celle des acides du selenium et des oxydes du mercure, présente une importance toute spéciale en ce que le séléniure de mercure paraît être très répandu dans la nature et en ce qu'un très grand nombre des minéraux dans lesquels on rencontre du selenium, contiennent une quantité plus ou moins grande de séléniure de mercure. Partout où l'on trouve des traces de selenium, on trouve aussi fréquemment des traces de mercure.

Le séléniure de mercure (comme le sulfure de mercure) n'est pas attaqué lorsqu'on le fait chauffer avec de l'acide nitrique : l'eau régale, au contraire, exerce avec l'aide de la chaleur une action très vive sur le séléniure de mercure.

On peut, dans les combinaisons qui contiennent en même temps du selenium et du mercure, déterminer la quantité de mercure en les chauffant avec un carbonate alcalin et de la chaux, conformément à ce qui a été indiqué page 287. Mais il vaut mieux opérer la décomposition par voie humide, parce qu'on est alors mieux en état de déterminer toutes les parties constituantes de la combinaison. Les combinaisons oxydées peuvent être dissoutes dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale, mais le séléniure de mercure doit être dissous seulement dans ce dernier dissolvant. Si l'on a employé l'acide nitrique pour opérer la dissolution, on doit ajouter ensuite de l'acide chlorhydrique à cette dissolution. On étend la dissolution d'une grande quantité d'eau et on y ajoute de l'acide phosphoreux (on peut employer l'acide que l'on obtient en maintenant le phosphore exposé à l'air humide). Si l'on a eu soin d'étendre d'une grande quantité d'eau et si l'on opère à la température ordinaire, l'acide sélénieux n'est pas réduit, tandis que tout le bichlorure de mercure est transformé en protochlorure de mercure. Après avoir laissé reposer le tout pendant plus de vingt-quatre heures à la température ordinaire, on détermine la quantité de protochlorure de mercure et, dans la liqueur filtrée, on sépare l'acide sélénieux au moyen de l'acide sulfureux à l'état de selenium métallique.

On ne peut pas, au moyen du sulfure d'ammonium, opérer une séparation complète de l'acide sélénieux et des oxydes du mercure.

Lorsqu'on décompose le séléniure de mercure par le gaz chlore, non-seulement tout le selenium, mais aussi tout le mercure se volatilisent à l'état de chlorures. Si, pour cette analyse, on se sert de l'appareil représenté page 296, il ne reste aucun résidu dans la boule D, après que l'on a chassé les chlorures de selenium et de mercure au moyen d'une faible chaleur. Mais, dans l'analyse du séléniure de mercure que l'on rencontre dans la nature, il reste souvent un résidu, ce qui vient de ce que ce séléniure contient de la baryte sulfatée et du spath calcaire dont on ne peut le séparer mécaniquement qu'avec difficulté et incomplètement. Par la digestion avec l'acide chlorhydrique, on peut

séparer ce sélénure de mercure du spath calcaire avec lequel il est mélangé : d'autre part, lorsqu'on le traite par le gaz chlore, il reste dans la boule D de la baryte sulfatée dont on détermine exactement le poids, que l'on retranche ensuite de celui du minéral employé.

Séparation des acides du selenium et de l'oxyde de plomb.

On ne peut opérer la séparation complète des acides du selenium et de l'oxyde de plomb, ni, dans une dissolution, en traitant par le sulfure d'ammonium, ni, dans une combinaison solide, en la faisant fondre avec un mélange de soufre et de carbonate alcalin. Le sulfure de plomb obtenu contient, dans les deux cas, du selenium, et la quantité de selenium qu'il contient, est surtout notable lorsque la séparation a eu lieu au moyen du sulfure d'ammonium.

La meilleure manière de décomposer les différentes espèces de sélénure de plomb que l'on rencontre dans la nature, est de les traiter par le gaz chlore, conformément à la méthode qui sera indiquée plus loin (page 615). Comme presque toutes ces espèces de sélénures de plomb contiennent du sélénure de mercure, on peut surtout bien déterminer ce dernier, en ayant soin de séparer par volatilisation, en même temps que le chlorure de selenium, la totalité du mercure à l'état de bichlorure. Le chlorure de plomb qui reste comme résidu, ne doit pas être chauffé trop fortement, parce qu'alors il pourrait s'en volatiliser une petite quantité.

Lorsque le selenium et le plomb font tous deux partie d'une même combinaison dans laquelle ils sont à l'état d'oxydes, et lorsque le selenium existe dans cette combinaison à l'état d'acide sélénieux, on la dissout dans l'acide nitrique. On étend d'eau la dissolution : on additionne la liqueur d'une quantité d'alcool égale au huitième de son volume, puis on ajoute de l'acide sulfurique étendu. On lave avec de l'alcool étendu le sulfate de plomb ainsi obtenu et on en détermine le poids. Dans la liqueur filtrée, on décompose l'acide sélénieux au moyen de l'acide sulfureux après avoir préalablement chassé l'alcool et avoir décomposé l'acide nitrique au moyen de l'acide chlorhydrique.

On peut, en dissolvant le sélénure de plomb dans l'acide nitrique, l'analyser ensuite par le même procédé. Lorsque le sélénure de plomb est exempt de sélénure de mercure et de sulfure de plomb, il se dissout dans l'acide nitrique.

La combinaison de l'acide sélénique avec l'oxyde de plomb ne se dissout au contraire que très difficilement dans l'acide nitrique et ne paraît pas pouvoir s'y dissoudre complètement. On la met en suspension dans l'eau, puis on y fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré. Il se produit ainsi peu à peu du sulfure de plomb, et en même temps l'acide sélénique se dissout dans l'eau. Lorsqu'on veut ensuite déterminer le selenium que contient cet acide sélénique, on réduit ce dernier au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état d'acide sélénieux que l'on traite par l'acide sulfureux.

On peut aussi chauffer pendant quelque temps la dissolution aqueuse de l'acide sélénieux, afin d'en chasser le gaz hydrogène sulfuré, y ajouter un poids déterminé d'oxyde de plomb, évaporer le tout et déterminer l'acide sélénique de la manière indiquée page 605.

Le séléniure de plomb, ainsi que la combinaison oxydée du selenium et du plomb, peut encore être décomposé d'une autre manière. On le mélange à l'état de poudre fine avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalins, et on fait fondre le tout, en ayant soin de maintenir la masse en fusion pendant quelque temps. On doit employer une quantité de nitrate alcalin triple de la quantité de combinaison séléniée à analyser, et ajouter autant de carbonate alcalin anhydre. On peut aussi bien employer le carbonate et le nitrate de potasse que le carbonate et le nitrate de soude : si l'on emploie des atomes égaux de sels de potasse et de sels de soude, le mélange fond à une température plus basse. On peut faire fondre le mélange dans un creuset de platine, mais on doit alors mettre au fond du creuset une couche de carbonate alcalin au-dessus de laquelle on place le mélange de la combinaison à analyser avec les sels alcalins dont on doit avoir soin de réduire préalablement en poudre aussi fine que possible les parties constituantes que l'on doit ensuite mélanger intimement : on recouvre le tout d'une couche de mélange de carbonate et de nitrate alcalins.

Après avoir fait fondre le tout et avoir maintenu la masse en fusion jusqu'à ce qu'elle ne se boursoufle plus avec force, mais commence à passer à l'état de fusion tranquille, on laisse refroidir, puis on traite par l'eau la masse fondue. L'eau dissout le séléniate, le carbonate, le nitrite et le nitrate alcalins, tandis qu'il reste comme résidu insoluble du carbonate de plomb. On sursature par l'acide chlorhydrique la dissolution filtrée et on évapore au moyen d'une chaleur modérée jusqu'à ce que l'acide nitrique soit décomposé et l'acide sélénique transformé en acide sélénieux que l'on traite ensuite par l'acide sulfureux. On dissout, d'autre part, le carbonate de plomb dans l'acide nitrique ; on ajoute de l'eau alcoolisée à la dissolution et on précipite l'oxyde de plomb par l'acide sulfurique étendu. Lorsqu'on dissout le carbonate de plomb dans l'acide nitrique, il reste souvent comme résidu insoluble des matières étrangères (quartz, etc.) qui étaient mélangées avec le séléniure de plomb.

La fusion doit être opérée dans un creuset de platine spacieux et peut avoir lieu à une température rouge obtenue au moyen d'une lampe à gaz.

On peut aussi décomposer, de la même manière que le séléniure de plomb et les combinaisons oxydées du selenium et du plomb, toutes les combinaisons du selenium avec les métaux dont les oxydes sont insolubles dans les carbonates alcalins.

Séparation des acides du selenium et des oxydes de l'antimoine.

Lorsque les combinaisons oxydées du selenium et de l'antimoine dont

on veut faire l'analyse, sont solubles dans l'acide chlorhydrique, on les y dissout; on ajoute de l'acide tartrique à la dissolution et on sépare l'acide sélénieux au moyen de l'acide sulfureux. Si la dissolution contenait de l'acide séléinique, on doit, avant d'ajouter l'acide tartrique, transformer l'acide séléinique en acide sélénieux. La présence de l'acide tartrique n'empêche pas la réduction de l'acide sélénieux au moyen de l'acide sulfureux.

Si l'on décompose par le gaz chlore les combinaisons du selenium et de l'antimoine, les chlorures de selenium et d'antimoine qui se produisent, se volatilisent en même temps et se dissolvent complètement dans l'eau du récipient à laquelle on doit avoir eu soin d'ajouter de l'acide tartrique. Dans la dissolution, on opère la séparation de la manière qui vient d'être indiquée.

Les combinaisons du selenium métallique et de l'antimoine peuvent aussi être dissoutes dans l'eau régale : on traite ensuite la dissolution conformément à ce qui vient d'être indiqué.

Séparation des acides du selenium et de ceux de l'arsenic.

La séparation des acides du selenium et des acides de l'arsenic s'opère de la même manière que celle des acides du selenium et des acides de l'antimoine, en observant toutefois que la présence de l'acide tartrique n'est pas nécessaire pour maintenir les acides de l'arsenic en dissolution. Le mode de séparation est, du reste, presque le même que celui du tellure et de l'arsenic (page 596).

On ne peut pas opérer la séparation complète de l'acide sélénieux et de l'acide arsénieux, en les précipitant tous deux à l'état de sulfures au moyen du gaz hydrogène sulfuré et en faisant digérer ces sulfures avec de l'ammoniaque après en avoir séparé par des lavages l'hydrogène sulfuré libre. Le sulfure d'arsenic As_2S_3 est bien soluble dans l'ammoniaque, tandis que le sulfure de selenium SeS_2 y est entièrement insoluble (ANALYSE QUALITATIVE, pages 385 et 439). Cependant il se dissout, en même temps que le sulfure d'arsenic, une certaine quantité de selenium qui est du reste peu considérable.

Séparation des acides du selenium et des acides du tellure.

Oppenheim avait déjà proposé, pour opérer la séparation du selenium et du tellure, de les faire fondre avec du cyanure de potassium. Il faisait fondre dans un creuset de platine la combinaison avec trois fois autant de cyanure de potassium : il traitait par l'eau la masse fondue : il déterminait dans la dissolution la séparation du tellure, en laissant cette dissolution exposée au contact de l'air, ou bien en y faisant passer un courant de gaz acide carbonique : dans la liqueur filtrée, il précipitait ensuite le selenium au moyen de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on opère par cette méthode la séparation du selenium et du tel-

lure, il est presque impossible d'éviter une perte, par les raisons qui ont été développées précédemment, page 585. Les résultats obtenus par la méthode d'*Oppenheim* diffèrent même assez notablement des résultats que l'on devrait obtenir.

Mais on obtient des résultats très exacts lorsqu'on fait fondre les combinaisons des acides du selenium et de ceux du tellure, ainsi que les combinaisons du tellure et du selenium, avec du cyanure de potassium dans une atmosphère de gaz hydrogène. La fusion peut, ainsi qu'on l'a expliqué page 585, être effectuée dans un creuset de porcelaine; mais il vaut mieux l'opérer dans un matras à long col. Après avoir laissé refroidir complètement le tout dans un courant de gaz hydrogène, on dissout la masse fondue dans une grande quantité d'eau, ce qui détermine déjà la séparation d'une certaine quantité de tellure et on fait passer lentement dans la liqueur un courant d'air atmosphérique. Au bout de douze heures, on recueille sur un filtre le tellure qui s'est séparé. La dissolution de sélénium de potassium que l'on a séparée du tellure par filtration, est ensuite traitée de la manière qui a été indiquée page 601. On la chauffe pour y transformer en sélénocyanure de potassium le sélénium de potassium qu'elle contient : on laisse refroidir le tout et on précipite le selenium au moyen de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on a opéré avec soin conformément aux indications qui ont été données précédemment, on obtient des résultats très exacts.

Pour mélanger avec le cyanure de potassium grossièrement pulvérisé, soit la combinaison qui contient en même temps les acides du selenium et ceux du tellure, soit le selenium contenant du tellure, on doit introduire les matières à mélanger dans le matras et agiter le tout : on recouvre en outre le mélange d'une petite quantité de cyanure de potassium. Même lorsqu'on opère la fusion dans un creuset de porcelaine, on mélange également le tout dans le creuset même, puis on recouvre le mélange d'une couche de cyanure de potassium.

Séparation des acides du selenium et des oxydes terreux.

Lorsque la combinaison est soluble dans l'acide chlorhydrique, on peut, dans cette dissolution (après y avoir transformé par l'action de la chaleur l'acide sélénique en acide sélénieux), séparer le selenium, soit au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de selenium, soit au moyen de l'acide sulfureux. L'acide sulfureux ne doit pas être employé lorsque la combinaison à analyser contient des oxydes alcalino-terreux qui forment avec l'acide sulfurique des combinaisons insolubles ou peu solubles.

La transformation de l'acide sélénique en acide sélénieux dans ses combinaisons avec les oxydes alcalino-terreux, et surtout la décomposition du séléniate de baryte par l'acide chlorhydrique, se produisent, même avec l'aide d'une ébullition prolongée, si lentement que l'on ne peut pas reconnaître nettement à son odeur la présence du chlore qui devient libre,

mais qu'on peut s'assurer de son dégagement seulement à la couleur bleue que prend un papier qui a été imprégné d'une dissolution d'amidon et d'une dissolution d'iodure de potassium. Il n'est donc pas possible de déterminer de cette manière la composition des sélénites alcalino-terreux. Mais on peut y arriver, en traitant ces sélénites et notamment le sélénite de baryte, par une dissolution de carbonate alcalin. Même à la température ordinaire, la décomposition est complète : quelques heures suffisent pour atteindre ce résultat. Il se produit du carbonate de baryte et une dissolution de sélénite alcalin : dans cette dissolution, on peut transformer au moyen de l'acide chlorhydrique l'acide sélénique en acide sélénieux. Le sélénite de baryte n'est attaqué que faiblement par les bicarbonates alcalins.

Dans les combinaisons des oxydes alcalino-terreux avec l'acide sélénieux et l'acide sélénique, on peut très bien déterminer la quantité de la base en mélangeant dans un creuset de porcelaine la combinaison avec cinq fois autant de chlorure d'ammonium et en calcinant le mélange jusqu'à volatilisation du chlorure d'ammonium. On recommence l'opération jusqu'à ce que le poids du chlorure alcalino-terreux qui reste comme résidu ne change plus.

Pour déterminer avec exactitude la quantité du selenium dans les combinaisons de l'acide sélénique avec les oxydes alcalino-terreux, on doit faire fondre ces combinaisons avec huit fois autant de cyanure de potassium dans un courant de gaz hydrogène, en se servant de préférence pour cette opération d'un matras, conformément à ce qui a été indiqué page 586. Quelquefois il se produit, pendant cette décomposition, une sorte d'incandescence. Après le refroidissement, on traite par l'eau la masse fondue ; on fait bouillir le tout afin d'être certain d'avoir transformé complètement le selenium en sélénocyanure de potassium, puis on recueille sur un filtre le carbonate alcalino-terreux qui s'est produit. Après avoir bien lavé ce carbonate, on le dissout dans l'acide chlorhydrique et on en détermine la quantité par les méthodes décrites précédemment. Dans la dissolution du sélénocyanure de potassium, on précipite le selenium au moyen de l'acide chlorhydrique.

Séparation des acides du selenium et des oxydes alcalins.

Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la dissolution des sélénites alcalins, on peut ensuite déterminer dans la dissolution l'acide sélénieux au moyen de l'acide sulfureux ou du gaz hydrogène sulfuré. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du selenium, dans le premier cas, ou du sulfure de selenium, dans le second cas, on détermine la quantité des oxydes alcalins, de préférence à l'état de sulfates alcalins, en ajoutant de l'acide sulfurique à la liqueur et en évaporant ensuite le tout.

Si ce sont des sélénites alcalins que contient la dissolution, on doit commencer par transformer l'acide sélénique en acide sélénieux au moyen de l'acide chlorhydrique.

Si la combinaison des acides du selenium et des oxydes alcalins dont on veut faire l'analyse, est solide, on peut déterminer très exactement la quantité d'oxyde alcalin en la calcinant avec du chlorure d'ammonium. On opère, dans ce cas, exactement comme pour la détermination des oxydes alcalins dans les combinaisons que ces oxydes forment avec les acides du tellure (page 597).

Détermination des quantités respectives d'acide sélénieux et d'acide sélénique lorsqu'ils se trouvent ensemble dans une même combinaison.

Si l'acide sélénieux et l'acide sélénique se trouvent ensemble dans une même dissolution, on traite d'abord cette dissolution par le gaz hydrogène sulfuré qui précipite l'acide sélénieux à l'état de sulfure de selenium. Si la dissolution n'était pas acide, on doit la rendre acide en y ajoutant de l'acide sulfurique étendu. Après avoir chassé le gaz hydrogène sulfuré, on chauffe la liqueur avec de l'acide chlorhydrique et on transforme ainsi l'acide sélénique en acide sélénieux que l'on réduit au moyen de l'acide sulfureux à l'état de selenium.

Il n'est pas convenable de traiter par l'acide sulfureux l'acide sélénieux contenu dans la dissolution, bien que l'acide sélénique ne soit pas modifié par l'acide sulfureux. En effet, l'acide sélénieux n'est réduit à l'état de selenium par l'acide sulfureux qu'en présence de l'acide chlorhydrique : or on doit éviter la présence de l'acide chlorhydrique si l'on veut que l'acide sélénique contenu dans la liqueur ne soit pas décomposé.

On pourrait aussi, pour doser l'acide sélénique contenu dans la dissolution, déterminer par les méthodes volumétriques la quantité de chlore qui se produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide sélénique et en déduire la quantité de l'acide sélénique.

Séparation du selenium et des métaux au moyen du gaz chlore.

Lorsqu'on veut effectuer dans une combinaison solide la séparation du selenium et des métaux qui y sont contenus, on commence par opérer la dissolution de la combinaison. Cette dissolution peut être opérée, soit au moyen de l'acide nitrique, soit au moyen de l'eau régale, soit au moyen de l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse. Le métal se transforme en oxyde et le selenium en acide sélénieux : il ne se produit pas d'acide sélénique. Dans la dissolution, on sépare l'acide sélénieux des oxydes métalliques par les méthodes indiquées précédemment. Le sélénure de mercure ne se dissout pas dans l'acide nitrique pur. — On a déjà indiqué, page 606, que l'on peut, dans ces dissolutions, transformer au moyen du gaz chlore l'acide sélénieux en acide sélénique et séparer ensuite de l'acide sélénique la plupart des oxydes métalliques au moyen du gaz hydrogène sulfuré ou du sulfure d'ammonium.

On opère cependant mieux la séparation du selenium et des métaux en

faisant passer à chaud du gaz chlore sur la combinaison : le chlorure de selenium qui est volatil, distille, tandis que les chlorures des autres métaux qui ne sont pas volatils, restent comme résidu. Les séléniures peuvent du reste être décomposés par le gaz chlore bien mieux et en bien moins de temps que les arséniures et les antimoniures : on doit recommander spécialement ce mode de décomposition pour l'analyse des séléniures. On se sert, pour cette opération, d'un appareil comme celui qui est représenté page 296 : en disposant l'appareil, il faut avoir soin que le tube G qui est soudé à la boule D et qui est courbé à angle droit, ne soit pas d'un trop petit diamètre. — On introduit dans la boule D un poids déterminé de la combinaison séléniée, et, lorsque l'appareil que l'on a convenablement disposé, est complètement rempli de gaz chlore que l'on dégage du ballon A, on chauffe la boule au moyen de la flamme d'une petite lampe. Le chlorure de selenium produit commence immédiatement à se volatiliser. Le chlorure de selenium qui prend d'abord naissance, se présente sous l'aspect d'un liquide de couleur jaune orangé qui coule par le tube dans le récipient E que l'on a préalablement eu soin de remplir d'eau : il s'y dépose du selenium, provenant de la décomposition du chlorure de selenium dont la plus grande partie se redissout ultérieurement dans la liqueur par l'action du chlore qui y passe : cependant il reste souvent sous forme de globules au fond du récipient une petite partie de ce selenium qui ne se dissout que difficilement dans la liqueur chlorée, lorsqu'elle est étendue. Plus tard, il ne se produit plus que du chlorure de selenium solide qui se condense dans le tube recourbé à angle droit et peut l'obstruer lorsqu'il est trop étroit. Il est donc nécessaire de chasser de temps en temps avec soin au moyen de la flamme d'une petite lampe le chlorure de selenium de plus en plus loin dans la direction du récipient.

La plupart des séléniures sont décomposés par le gaz chlore si facilement que, lorsqu'on a eu bien soin de remplir préalablement l'appareil de gaz chlore, tout le selenium contenu dans une quantité de combinaison s'élevant à quelques grammes peut déjà au bout d'une heure être transformé complètement en chlorure de selenium. Lorsque, au moyen de la flamme d'une petite lampe, le chlorure de selenium solide a été chassé aussi bien que possible de la boule et lorsqu'il ne paraît plus s'en produire de nouveau, cela indique que l'opération est terminée. On laisse refroidir peu à peu la boule, en ayant soin de continuer à y faire passer du gaz chlore : on étend d'eau les liqueurs qui se trouvent dans le récipient E ; on sépare au moyen d'une section faite en G avec une lime la portion du tube qui contient du chlorure de selenium solide et on ferme immédiatement l'ouverture G au moyen d'une baguette de verre humectée à son extrémité. Le chlorure de selenium solide qui est resté dans le tube, s'humecte ainsi peu à peu, de telle sorte que, au bout de quelque temps, il peut être détaché avec de l'eau sans qu'il se produise d'élévation de température et couler ainsi dans le récipient E.

Les chlorures métalliques qui restent dans la boule, sont ensuite analysés-

par les méthodes qui ont été indiquées précédemment. Lorsque, avec le selenium, il n'y avait que du plomb, il est bon de peser la boule d'abord avec le chlorure de plomb, et de la peser ensuite vide, afin d'obtenir ainsi le poids du chlorure de plomb. Mais si c'est du cuivre, il n'est pas nécessaire de déterminer le poids des chlorures. Si la combinaison contenait du fer, une portion du sesquichlorure de fer reste avec les chlorures non volatils, tandis qu'une autre portion se volatilise avec le chlorure de selenium.

La liqueur du récipient E contient le selenium à l'état d'acide sélénique. On la chauffe très légèrement et on en sépare ainsi le chlore libre : on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique et on chauffe jusqu'à ce que l'on ne puisse plus observer aucune odeur de chlore : l'acide sélénique est ainsi transformé en acide sélénieux dont on sépare le selenium au moyen de l'acide sulfureux.

Lorsque la combinaison séléniée contenait du fer, on détermine, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du selenium, la quantité de fer qui, dans l'opération, avait passé à la distillation avec le chlorure de selenium solide. Par l'action de l'acide sulfureux, le sesquioxyde de fer qui existait originairement dans la liqueur, a été transformé en protoxyde de fer.

On emploie surtout avec avantage cette méthode lorsque la combinaison séléniée contient du plomb. Une seule précaution à observer dans ce cas est de ne pas chauffer trop fortement la combinaison dans le courant de gaz chlore, mais de la chauffer très modérément, parce que, sans cela, il pourrait se volatiliser avec le chlorure de selenium une petite quantité de chlorure de plomb.

XLIX. — SOUFRE.

DOSAGE DU SOUFRE ET SÉPARATION DE CE CORPS DES AUTRES SUBSTANCES EN GÉNÉRAL ET DES SUBSTANCES COMBUSTIBLES EN PARTICULIER.

Pour effectuer la détermination de la quantité de soufre contenue dans une combinaison, on transforme ce soufre en acide sulfurique que l'on précipite au moyen d'un sel de baryte : du poids du sulfate de baryte ainsi obtenu, on déduit la quantité de soufre. Pour transformer ainsi le soufre en acide sulfurique, on fait ordinairement digérer avec de l'acide nitrique ou de l'eau régale la combinaison sulfurée qui s'oxyde et se dissout dans l'acide employé pour opérer l'oxydation. Par l'action d'un excès de l'acide oxydant sur le soufre, il se produit seulement de l'acide sulfurique et il ne se produit jamais de degré inférieur d'oxydation du soufre : on doit cependant observer que la transformation totale du soufre en acide sulfurique exige une grande quantité d'acide oxydant et qu'il faut souvent, pour y arriver, faire digérer pendant très longtemps le tout à chaud, lorsqu'on

n'a pas soin d'employer un acide nitrique concentré ou une eau régale concentrée. Dans presque tous les cas, la substance combinée avec le soufre (surtout lorsque c'est un métal) s'oxyde plus tôt que le soufre : ordinairement, la totalité de la substance combinée avec le soufre est déjà dissoute, que la plus grande partie du soufre n'est pas encore dissoute : par une longue digestion à chaud, ce soufre se rassemble au fond du vase sous forme d'une poudre jaune qui se transforme du reste au bout de quelque temps en agglomérats de couleur jaune. Lorsque le soufre s'est ainsi aggloméré par l'ébullition avec l'acide oxydant et s'est rassemblé sous forme de globules fondus, il n'est plus attaqué que très faiblement par l'ébullition avec l'acide nitrique étendu, parce que cet acide ne l'humecte pas : l'oxydation complète de ce soufre exigerait alors un temps très long. Si, par suite, le soufre ainsi séparé est d'une couleur jaune pur, il vaut mieux ajouter de l'eau et laisser refroidir le tout : après le refroidissement, on recueille le soufre sur un filtre pesé d'avance et on le lave. Quelquefois tout le soufre qui s'est séparé, se rassemble sous la forme d'un ou de plusieurs globules sans qu'il s'en sépare une petite quantité à l'état pulvérulent ; dans ce cas, on n'a pas besoin de le recueillir sur un filtre, mais on peut décanter la liqueur qui le surnage et laver par décantation les globules de soufre avec de l'eau. — On dessèche ensuite ce soufre à une température très peu élevée (de 50 à 60 degrés) en le maintenant à cette température jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du soufre, on précipite au moyen d'une dissolution de chlorure de baryum l'acide sulfurique qui s'est produit et, du poids du sulfate de baryte, on déduit la quantité de soufre qui y est contenue. La somme des quantités de soufre trouvées donne la quantité de soufre contenue dans la substance à analyser.

Si, pour oxyder une substance qui contient du soufre, on se sert d'acide nitrique fumant, la réaction est bien plus vive que lorsqu'on emploie, ou un acide nitrique plus faible, ou de l'eau régale. Si l'on pulvérise la combinaison sulfurée et si on la traite à la température ordinaire ou bien à une température très peu élevée par un excès suffisant d'acide nitrique fumant, il ne se sépare ordinairement pas de soufre, ou, s'il se sépare du soufre, ce soufre est à l'état pulvérulent et se dissout peu à peu, pourvu que l'on ait soin de ne pas élever assez fortement la température pour qu'il s'agglomère et entre en fusion. Si l'on n'a pas observé cette précaution, le soufre qui s'est aggloméré résiste avec beaucoup de force à l'action oxydante de l'acide nitrique. Mais si l'acide nitrique est très concentré, on peut faire digérer la combinaison avec cet acide à une température plus élevée et élever même cette température jusqu'à l'ébullition sans que le soufre entre en fusion. Pour éviter que, pendant le traitement par l'acide nitrique fumant, une petite quantité de la combinaison puisse être perdue par projection, on doit de préférence opérer l'oxydation dans un ballon un peu spacieux dans lequel on introduit la substance à analyser : on verse ensuite peu à peu dans le ballon l'acide nitrique fumant par petites portions

au moyen d'un entonnoir : on ne doit pas du reste verser une nouvelle quantité d'acide avant que la réaction qui se produit chaque fois que l'on verse l'acide, ait cessé. On chauffe ensuite très faiblement; on ajoute à la masse oxydée une grande quantité d'eau, et, lorsque tout le soufre s'est dissous, on précipite au moyen d'une dissolution de chlorure de baryum l'acide sulfurique qui s'est produit.

On effectue encore plus sûrement l'oxydation des combinaisons qui sont attaquées très facilement et très vivement par l'acide nitrique fumant, en mettant un poids déterminé de la combinaison à oxyder dans un petit tube de verre qui soit d'un diamètre un peu grand et qui soit fermé à une de ses extrémités, en introduisant ce tube dans un flacon qui contienne la quantité convenable d'acide nitrique fumant et en fermant ensuite rapidement le flacon avec un bouchon à l'émeri bien ajusté. Il est nécessaire que le flacon soit d'une contenance assez forte, parce que, sans cela, le bouchon pourrait être projeté par la forte pression des gaz résultant de l'action vive qu'exerce l'acide nitrique sur la combinaison sulfurée. Lorsque la réaction est terminée, on chauffe le flacon, en ayant soin d'enlever de temps en temps le bouchon.

Si l'on chauffe une combinaison du soufre avec de l'acide nitrique de 1,2 dans un tube de verre scellé des deux côtés en plaçant ce tube dans un bain d'air dont la température est portée à 100 degrés, tout le soufre se change facilement en acide sulfurique.

Le sulfate de baryte que l'on obtient dans la détermination du soufre par ce procédé, est bien plus difficile à laver que le sulfate de baryte obtenu d'une autre manière : en effet, comme il existe de l'acide nitrique et un excès de sel de baryte dans la dissolution dans laquelle on opère sa précipitation, il se précipite en même temps une petite quantité de nitrate de baryte qui ne peut être séparée du sulfate de baryte que par des lavages très prolongés au moyen de l'eau chaude. Dans le lavage de ce sulfate de baryte, il arrive très souvent que, après que l'on a séparé du précipité par filtration la liqueur acide qui a passé claire, l'eau de lavage qui passe ensuite est laiteuse. On doit donc avoir soin d'employer, pour recueillir ce sulfate de baryte un filtre d'un papier qui ne soit pas trop fin. On évite, dans la plupart des cas, que l'eau de lavage devienne laiteuse en opérant de la manière suivante : Lorsque le sulfate de baryte s'est complètement rassemblé au fond de la liqueur acide que l'on a eu soin de faire chauffer, on décante d'abord cette liqueur sur le filtre, en ayant soin, cependant, qu'il en reste une petite quantité (une couche d'environ 4 à 5 millimètres) au-dessus du sulfate de baryte. On verse alors dans le vase une quantité considérable d'eau chaude : on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on laisse digérer pendant quelque temps dans un endroit chaud le sulfate de baryte avec la liqueur qui le surnage. On décante sur le filtre la liqueur dont on laisse une petite quantité au-dessus du sulfate de baryte : on ajoute une nouvelle quantité d'eau chaude, puis une petite quantité d'acide chlorhydrique et on opère de nouveau

comme il a été indiqué. On recommence encore ce traitement une ou plusieurs fois et on porte ensuite sur le filtre le mélange laiteux de sulfate de baryte et d'eau. On doit cependant toujours avoir soin, après avoir filtré la liqueur claire, de faire passer l'eau de lavage dans un autre vase, afin de n'avoir pas besoin, si cette eau de lavage est trouble, de filtrer de nouveau une grande quantité de liqueur. En filtrant de nouveau l'eau de lavage, lorsqu'elle est trouble, il ne suffit souvent pas qu'elle devienne claire. Les petites quantités de sulfate de baryte que tient en suspension l'eau de lavage, ne se déposent du reste qu'au bout de quelque temps.

Quelles que soient cependant les précautions que l'on prenne, on ne peut pas être sûr que, après le lavage, le sulfate de baryte ne contient pas encore une très petite quantité de nitrate de baryte. On remarque souvent que, après la calcination, le sulfate de baryte obtenu n'est pas aussi pulvéulent que le sulfate de baryte pur, mais qu'il s'agglomère un peu. Le sulfate de baryte pur forme, après la calcination, une poudre ténue, légère : si, par la calcination, cette poudre s'agrége même faiblement, cela indique que le sulfate de baryte n'est pas complètement pur. — Dans des analyses exactes, on doit donc, après la calcination du sulfate de baryte, projeter sur ce sulfate de baryte une très petite quantité de carbonate d'ammoniaque, ou bien l'humecter avec une dissolution du même sel, et le calciner de nouveau : après cette calcination, on détermine le poids du sulfate de baryte qui reste comme résidu. On doit ensuite le faire digérer avec de l'acide chlorhydrique étendu, ajouter de l'eau, filtrer et additionner la liqueur filtrée d'une petite quantité d'acide sulfurique étendu. Il se forme ainsi un précipité de sulfate de baryte qui est très peu considérable ; on le recueille sur un filtre : on le lave ; on le calcine et on en détermine le poids. On déduit de cette petite quantité de sulfate de baryte la quantité équivalente de carbonate de baryte, on retranche son poids de celui du sulfate de baryte obtenu d'abord, et on obtient ainsi la quantité exacte du sulfate de baryte. On arrive de cette manière un peu plus rapidement au résultat que lorsque, après avoir traité le sulfate de baryte par l'acide chlorhydrique et en avoir ensuite opéré le lavage, on le dessèche, on le calcine et on le pèse ; ce qui, du reste, conduit également au but proposé. En opérant de cette manière, il n'est positivement pas nécessaire de peser le sulfate de baryte après la première calcination : on n'a besoin que de le peser après le premier traitement par l'acide chlorhydrique. On peut aussi chauffer le sulfate de baryte dans le creuset de platine avec de l'acide chlorhydrique, laver ensuite ce sulfate de baryte par décantation et le chauffer de nouveau.

Comme il est très avantageux d'opérer l'oxydation complète de la combinaison sulfurée, de manière qu'il ne se sépare pas de soufre, on n'emploie généralement plus actuellement de l'acide nitrique étendu, mais on emploie de l'acide nitrique concentré, pour opérer l'oxydation des combinaisons sulfurées. Si, dans l'oxydation de la combinaison, il s'est séparé une petite quantité de soufre, on peut, lorsque l'acide nitrique concentré a cessé

d'agir, ajouter de l'acide chlorhydrique très concentré et chauffer très faiblement, en ayant soin surtout de ne pas élever la température de manière que le soufre puisse s'agglomérer et fondre : ordinairement, tout le soufre est ainsi dissous.

Lorsque l'on doit éviter autant que possible l'emploi de l'acide nitrique, on oxyde le soufre contenu dans la combinaison sulfurée par l'action simultanée du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique. On verse d'abord l'acide chlorhydrique sur la substance, mais seulement dans le cas où la substance est d'une nature telle qu'il ne puisse pas facilement s'en dégager du gaz hydrogène sulfuré par l'action de l'acide chlorhydrique, et on ajoute ensuite de temps en temps de petites quantités de chlorate de potasse, en ayant soin de maintenir le tout exposé à une température modérément élevée et d'attendre chaque fois, pour ajouter une nouvelle quantité de chlorate de potasse, jusqu'à ce que la quantité ajoutée antérieurement soit complètement décomposée et jusqu'à ce que le vase ne contienne plus beaucoup de chlore libre. On observe du reste dans ce cas les mêmes phénomènes que dans l'oxydation au moyen de l'eau régale ou bien au moyen de l'acide nitrique. Le métal qui était combiné avec le soufre, s'oxyde plutôt que ce dernier : on doit, par conséquent, continuer l'oxydation jusqu'à ce que le soufre qui reste comme résidu, soit d'une couleur jaune pur. — Lorsqu'on effectue ainsi l'oxydation au moyen du chlorate de potasse, on doit avoir soin que, après l'oxydation, la totalité du chlorate de potasse soit décomposée : ce que l'on peut obtenir en faisant chauffer le tout avec de l'acide chlorhydrique : on doit du reste chauffer jusqu'à ce que l'on ne puisse plus observer aucune odeur de chlore. Cette précaution est nécessaire parce que, en présence du chlorate de potasse, le sulfate de baryte précipité peut contenir du chlorate de baryte et du chlorate de potasse : or, la séparation du sulfate de baryte et de ces deux derniers sels par des lavages présente des difficultés aussi grandes que celles du sulfate de baryte et du nitrate de baryte.

Si l'on veut effectuer au moyen du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique l'oxydation des combinaisons sulfurées, de manière qu'il ne s'en sépare pas de soufre, le meilleur mode d'opérer est de mélanger avec du chlorate de potasse en poudre la combinaison sulfurée préalablement réduite en poudre et de verser peu à peu de l'acide chlorhydrique concentré sur le mélange placé dans un ballon de verre un peu large recouvert d'un entonnoir de verre. Il se produit une réaction très vive, et, si l'on a soin de maintenir d'abord le tout en contact pendant vingt-quatre heures, puis de chauffer très modérément (à une température de 30 à 40 degrés), la totalité du soufre est ordinairement oxydée. On ajoute ensuite de l'eau et on chauffe jusqu'à ce que le chlorate de potasse soit complètement décomposé, ce que l'on reconnaît à ce que la liqueur, additionnée d'une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique et chauffée, ne laisse plus dégager aucune odeur de chlore. On précipite ensuite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

On doit surtout employer cette méthode pour décomposer les combinaisons sulfurées qui laissent très facilement dégager de l'hydrogène sulfuré par l'action des acides et par l'action de l'acide nitrique même, comme cela se présente pour les combinaisons du soufre avec les métaux alcalins; le dégagement abondant de gaz chlore qui se produit tout à coup détermine l'oxydation complète de toute trace d'hydrogène sulfuré qui aurait pu se dégager de la combinaison.

Pour être plus sûr d'éviter toute perte dans l'oxydation de ces combinaisons sulfurées qui laissent dégager de l'hydrogène sulfuré par l'action des acides, on peut aussi employer le mode d'opérer suivant qui est très convenable : on introduit dans un matras à long col du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique concentré. Lorsque, au bout de quelque temps, la totalité du matras est pleine de gaz chlore, on introduit peu à peu dans ce matras au moyen d'un entonnoir bien sec la combinaison sulfurée préalablement réduite en poudre fine, en ayant soin avant d'introduire une nouvelle quantité de combinaison sulfurée, de s'assurer qu'il existe encore dans le matras une quantité suffisante de chlore libre. Lorsque le sulfure est entièrement introduit dans le matras, on laisse reposer le tout pendant longtemps à la température ordinaire et on chauffe très légèrement afin que le soufre soit complètement oxydé.

D'après *Cloëz et Guignet*, on peut aussi opérer facilement et rapidement dans les combinaisons sulfurées l'oxydation du soufre au moyen d'une dissolution d'hypermanganate de potasse. On introduit dans un matras un poids déterminé de la combinaison sulfurée à analyser et on verse dessus une dissolution saturée d'hypermanganate de potasse (qui doit être exempt de sulfate de potasse). On porte le tout à l'ébullition et on continue à chauffer, en ajoutant de temps en temps une petite quantité d'hypermanganate de potasse, jusqu'à ce que la liqueur conserve sa couleur violette : le soufre est alors transformé en acide sulfurique. On ajoute de l'acide chlorhydrique concentré et on chauffe jusqu'à ce que tout l'oxyde de manganèse qui s'était séparé d'abord se soit redissous. Si la liqueur est étendue, la dissolution ne s'effectue que lorsque la liqueur a été concentrée par évaporation. On précipite ensuite au moyen du chlorure de baryum l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

On peut aussi effectuer l'oxydation des combinaisons sulfurées en les mettant en suspension dans l'eau, après les avoir réduites en poudre fine, et en faisant passer du gaz chlore. L'oxydation s'opère plus rapidement lorsque, au lieu d'eau, on emploie une dissolution d'hydrate de potasse et lorsqu'on a soin de chauffer pendant que l'on fait passer dans la liqueur le courant de gaz chlore que l'on doit cesser lorsque la réaction alcaline a disparu. Du reste, dans ce cas aussi, le métal qui était combiné avec le soufre s'oxyde et se dissout avant le soufre. Si l'on fait exception pour un petit nombre de cas, cette méthode ne présente aucun avantage sur les méthodes ordinaires d'oxydation des combinaisons sulfurées au moyen de

l'acide nitrique, de l'eau régale ou de l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse.

La marche que l'on suit ordinairement dans le reste de l'analyse des combinaisons sulfurées, est tout à fait simple : on doit, dans la liqueur filtrée, déterminer les autres oxydes qui y sont dissous. Mais comme l'excès de la baryte employée pour la précipitation de l'acide sulfurique pourrait facilement être une cause d'erreur, il vaut mieux commencer par le séparer de la liqueur. Dans ce but, on ajoute de l'acide sulfurique à la dissolution, en évitant cependant d'en ajouter un grand excès : on filtre pour séparer le sulfate de baryte obtenu et on jette ce sulfate de baryte après l'avoir lavé. Le lavage de ce sulfate de baryte s'effectue toujours facilement ; en effet, l'excès d'acide sulfurique empêche que ce sulfate de baryte soit mélangé avec du nitrate ou avec d'autres sels de baryte. Après avoir séparé ainsi l'excès de baryte, on précipite dans la dissolution les oxydes qui y sont contenus.

Au lieu d'effectuer au moyen des acides oxydants l'oxydation du soufre contenu dans les combinaisons sulfurées et sa transformation en acide sulfurique, on se sert fréquemment, dans le même but, d'une autre méthode qui consiste à faire fondre ces combinaisons avec du nitrate ou du chlorate de potasse.

On opère de la manière suivante : On mélange un poids déterminé de la combinaison préalablement réduite en poudre fine avec le triple ou le quadruple de nitrate de potasse ou de nitrate de soude pulvérisés auxquels on a ajouté une quantité égale de carbonate alcalin. On introduit les substances à l'état pulvérulent dans le creuset et on les mélange au moyen d'une baguette de verre. La fusion peut être opérée dans un creuset de porcelaine au-dessus d'une lampe. Mais comme le creuset serait attaqué par l'action des oxydes alcalins et comme, par suite, la masse fondue contiendrait de la silice et de l'alumine qui la rendraient impure, il vaut mieux opérer la fusion dans un creuset de platine ; mais il est alors nécessaire d'employer une quantité plus grande de carbonate alcalin et de placer au fond du creuset de platine une couche de carbonate alcalin pour préserver autant que possible le creuset contre l'action du nitrate alcalin en fusion. L'oxydation de la combinaison sulfurée par la fusion du mélange s'effectue d'autant plus tranquillement, que la quantité de carbonate alcalin est plus grande par rapport à celle du nitrate. Par l'oxydation au moyen d'un nitrate alcalin, la totalité du soufre de la combinaison sulfurée est transformée en acide sulfurique. Lorsque l'opération est terminée, on traite la masse fondue par l'eau qui dissout le sulfate, le carbonate, le nitrite et même la petite quantité de nitrate d'oxyde alcalin qui n'a pas été décomposée : les métaux qui étaient combinés avec le soufre, ne se dissolvent pas au contraire et restent ordinairement comme résidu sous forme d'oxydes. On filtre la dissolution qui contient les sels alcalins, afin de la séparer du résidu insoluble ; on la sursature par l'acide chlorhydrique et on y précipite au moyen du chlorure de baryum l'acide sulfurique à l'état de sulfate

de baryte qui, même après avoir été lavé avec soin, contient toujours une petite quantité de nitrate de baryte dont on le sépare de la manière indiquée page 619.

On ne peut cependant oxyder de cette manière que les sulfures métalliques qui ne contiennent pas beaucoup de soufre; mais lorsqu'une combinaison sulfurée contient une quantité considérable de soufre dont elle peut perdre une partie par l'action de la chaleur seule, la réaction qui se produit par la fusion est si énergique, qu'elle peut déterminer une perte. C'est ce qui a lieu à un degré élevé lorsqu'on veut analyser, de la manière indiquée, du soufre qui est combiné avec une petite quantité seulement de métaux ou d'autres substances, ou lorsqu'on veut analyser un mélange de soufre et d'autres substances d'une combustion facile.

On opère alors l'oxydation du soufre au moyen des nitrates alcalins dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, qui soit d'un verre peu fusible : ce tube doit être un peu large et avoir de 40 à 50 centimètres de long. On introduit dans ce tube le mélange de la substance sulfurée avec le nitrate et le carbonate alcalins et on place en avant du mélange une couche de carbonate et de nitrate alcalins. On doit avoir soin que le mélange ne soit pas trop serré et qu'il existe entre le mélange et la paroi supérieure du tube un intervalle qui ne soit pas trop petit, parce que la masse se boursoufle pendant la fusion. On chauffe d'abord la couche de nitrate et de carbonate alcalins placée en avant, soit au moyen d'un feu de charbon sur une grille à analyse, soit au moyen d'une lampe à gaz, et on chauffe ensuite le mélange qui contient la substance sulfurée. Ordinairement, le verre est légèrement attaqué par la masse en fusion. Lorsque l'opération est terminée, on laisse refroidir la masse, puis on la traite par l'eau : on filtre la dissolution ; on la sursature par l'acide chlorhydrique, puis on précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum. Ce mode de détermination du soufre présente l'inconvénient que le sulfate de baryte peut contenir, non-seulement une petite quantité de nitrate de baryte, mais aussi une petite quantité de l'acide silicique du verre qui s'est dissoute.

Pour opérer ainsi l'oxydation du soufre, il vaut mieux, au lieu de nitrate de potasse, employer du chlorate de potasse. On mêle la combinaison sulfurée préalablement réduite en poudre fine avec un mélange de 6 à 8 parties de carbonate de soude et de 1 partie de chlorate de potasse, et on introduit le tout dans un tube de verre un peu large qui soit fermé à l'une de ses extrémités : on place, en avant de ce mélange, une couche de mélange de carbonate de soude et de chlorate de potasse. Il faut également, dans ce cas, avoir soin que le mélange ne soit pas serré et ne remplisse complètement le tube en aucun endroit. On expose ensuite le tout à l'action de la chaleur en commençant par le mélange de carbonate de soude et de chlorate de potasse que l'on a placé en avant de la masse qui contient la combinaison sulfurée, puis on chauffe avec précaution cette dernière. Après le refroidissement, on traite le tout par l'eau ; on filtre ;

on sursature par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée et on précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum. L'emploi de cette méthode présente l'avantage que le sulfate de baryte n'est pas souillé de nitrate de baryte ; mais il peut contenir, comme dans le cas où l'on effectue l'oxydation au moyen du nitrate de potasse, une petite quantité d'acide silicique, ce qui vient de ce que le verre du tube est attaqué par le carbonate de soude, même à une température rouge faible. Il est cependant attaqué moins fortement que par la fusion avec le mélange de nitrate et de carbonate alcalins.

Si, outre le soufre, la substance sulfurée à analyser contient des matières qui, après leur oxydation, soient solubles dans l'acide chlorhydrique, on peut effectuer l'oxydation au moyen d'un mélange de nitrate et de carbonate de baryte. Après avoir mélangé intimement la substance sulfurée préalablement réduite en poudre fine avec du nitrate et du carbonate de baryte pulvérisés, on chauffe, comme pour l'oxydation au moyen du nitrate ou du chlorate de potasse, le mélange dans un tube de verre un peu large qui soit fermé à l'une de ses extrémités. En avant du mélange qui contient la substance sulfurée, on met un mélange de nitrate et de carbonate de baryte et on chauffe ce dernier mélange en premier lieu : on chauffe ensuite peu à peu la partie postérieure du tube. Après le refroidissement, on traite la masse calcinée par l'acide chlorhydrique étendu : le sulfate de baryte qui s'est produit, reste insoluble, et on peut, après l'avoir lavé, en déterminer le poids. Ce mode d'opérer présente l'avantage que, dans ce cas, le verre du tube est moins fortement attaqué et que, par suite, le sulfate de baryte contient moins de silice. Mais, d'autre part, le lavage du sulfate de baryte présente un certain degré de difficulté lorsque le nitrate de baryte n'a pas été complètement décomposé par la chaleur. La décomposition de ce sel s'opère du reste plus facilement et à une température plus basse que celle des nitrates alcalins. La totalité de l'acide silicique qui a été enlevée au verre par l'action du carbonate de baryte, est du reste contenue dans le sulfate de baryte.

Bunsen a proposé la méthode suivante pour effectuer l'oxydation du soufre dans les substances combustibles, volatiles, ou dans les substances qui perdent facilement une portion de leur soufre par l'action de la chaleur : On introduit, dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, qui ait environ 40 centimètres de long, 2 à 3 grammes de bioxyde de mercure, puis un mélange de poids égaux d'un mélange de carbonate de soude et de bioxyde de mercure et de la substance sulfurée à analyser, et on place encore du bioxyde de mercure en avant de ce mélange. On ferme l'extrémité ouverte du tube au moyen d'un bouchon muni d'un tube à recueillir les gaz que l'on plonge sous l'eau qui est destinée à condenser les vapeurs mercurielles. Avant de commencer à chauffer, on doit placer un écran devant la place où se trouve la substance sulfurée : on chauffe alors très fortement le tube à 5 ou 6 centimètres environ en avant de l'écran et on maintient cette portion du tube à la même température pen-

dant toute la durée de l'expérience. On chauffe ensuite la portion postérieure du tube, en ayant soin cependant de ne pas chauffer assez fortement pour qu'il ne reste pas en quelque endroit du tube du bioxyde de mercure qui ne soit pas décomposé : on chauffe ensuite la totalité du tube jusqu'au rouge après avoir enlevé l'écran : au bout de dix à quinze minutes, l'expérience est terminée. De temps en temps, on essaye le gaz qui se dégage pour voir s'il contient encore du gaz oxygène en excès. Lorsque l'opération est terminée, on verse le contenu du tube de verre dans un vase de verre : on le dissout dans l'eau ; on ajoute quelques gouttes d'une dissolution de bichlorure de mercure pour décomposer le sulfure de sodium qui a pu se produire et on acidule enfin la dissolution en y ajoutant une petite quantité d'acide chlorhydrique. On oxyde au moyen de l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse le sulfure de mercure qui a pu se produire et on précipite au moyen du chlorure de baryum à l'état de sulfate de baryte la totalité de l'acide sulfurique contenu dans la dissolution.

Si l'on veut analyser de cette manière des substances sulfurées volatiles comme le sulfure de carbone par exemple, on doit employer un tube très long pour opérer la combustion. On introduit la substance dans une ampoule de verre mince que l'on ferme à la lampe et que l'on introduit en une place convenable du tube à combustion, puis, lorsqu'on a chauffé jusqu'au rouge une portion du tube à proximité de l'écran et une autre portion au milieu du tube, on brise l'ampoule au moyen d'une baguette de verre que l'on introduit dans le tube. On retire du tube la baguette de verre et on ferme l'extrémité ouverte de ce tube au moyen d'un bouchon muni d'un tube à recueillir les gaz. On protège alors au moyen d'un écran la portion du tube à combustion qui contient les débris de l'ampoule, afin que la substance se volatilise aussi lentement que possible.

Lorsqu'on veut déterminer le soufre contenu dans les substances organiques, on en opère également l'oxydation par les méthodes indiquées et on le transforme également ainsi en acide sulfurique que l'on détermine à l'état de sulfate de baryte. On peut opérer cette oxydation par voie humide, comme celle des combinaisons sulfurées inorganiques, au moyen de l'acide nitrique concentré, au moyen de l'eau régale ou bien au moyen du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique. On doit tâcher de décomposer complètement la substance organique et de transformer son carbone en acide carbonique et son hydrogène en eau. On peut aussi opérer cette oxydation au moyen de l'hypermanganate de potasse et la réaction présente une certaine analogie : dans ce cas aussi, le carbone est transformé en acide carbonique.

Cependant, dans la plupart des cas, on emploie plutôt la voie sèche pour oxyder les combinaisons organiques sulfurées, et on en opère l'oxydation dans des tubes de verre au moyen du nitrate ou du chlorate de potasse, en se conformant aux indications qui ont été données précédemment. Si, en opérant l'oxydation de la substance organique sulfurée par cette mé-

thode, on a soin d'ajouter une quantité suffisante de sel oxydant, la totalité du carbone est également transformée en acide carbonique dont une partie, lorsqu'on a employé le nitrate de potasse pour effectuer l'oxydation, se combine avec l'oxyde alcalin, tandis qu'une autre portion se dégage. Lorsqu'on a employé une quantité trop petite de nitrate ou de chlorate alcalins, le mélange salin est noir après la calcination, ce qui vient de ce qu'il y a eu séparation de carbone. Si, du reste, on mélange la substance organique avec vingt ou trente fois autant d'un mélange de parties égales de nitrate et de carbonate alcalins, l'oxydation est complète.

On doit encore indiquer ici la méthode qui a été proposée par *Liebig* pour déterminer la quantité de soufre contenue dans les substances protéiques dans lesquelles il n'existe qu'une quantité très petite de soufre. Dans cette méthode, on met des morceaux d'hydrate de potasse dans une capsule d'argent spacieuse; on y ajoute un huitième de nitrate de potasse et on fait fondre le tout en y ajoutant quelques gouttes d'eau. Après le refroidissement, on introduit dans la capsule un poids déterminé de la substance que l'on a préalablement concassée ou même pulvérisée si cela est possible : on fait fondre le tout et on maintient la masse en fusion, en ayant soin de l'agiter avec une spatule d'argent, jusqu'à ce que la totalité du carbone qui s'était séparée d'abord, se soit oxydée et jusqu'à ce que, par suite, la masse soit devenue blanche. Si l'on observe que l'oxydation ne s'effectue pas rapidement, on ajoute de nouveau un peu de nitrate de potasse que l'on projette sur la masse par petites quantités à la fois. On dissout dans l'eau la masse refroidie, on sursature la dissolution par l'acide chlorhydrique et on précipite au moyen du chlorure de baryum l'acide sulfurique qui s'est produit. Même après avoir été lavé avec soin, le sulfate de baryte contient encore du nitrate de baryte : il doit, par suite, être traité comme on l'a expliqué page 619.

Rivot, Daguin et Beudant ont proposé de trouver dans les substances organiques la proportion de soufre qu'elles contiennent, en versant sur ces substances une dissolution d'hydrate de potasse ou d'hydrate de soude et en faisant passer du gaz chlore dans la liqueur.

Une grande partie des substances organiques est dissoute facilement et rapidement par cette méthode, surtout lorsqu'on a soin de chauffer pendant que l'on fait passer le gaz chlore dans la liqueur. Le soufre est alors transformé par oxydation en acide sulfurique et se dissout dans la liqueur : après avoir ajouté à cette dernière de l'acide chlorhydrique et avoir chauffé jusqu'à ce que le chlore libre en soit complètement chassé, on peut en précipiter l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum à l'état de sulfate de baryte.

D'autres substances organiques, au contraire, ne sont pas dissoutes de cette manière. Parmi ces substances, vient se ranger notamment le caoutchouc : il est cependant quelquefois important, surtout pour l'industrie, de déterminer la proportion de soufre contenue dans la substance que l'on désigne sous le nom de caoutchouc vulcanisé. *Rivot* a proposé, pour atteindre

ce but, la méthode suivante : On traite dans un ballon spacieux la substance par l'acide nitrique concentré; on chauffe le tout jusqu'à ce que la substance se soit complètement désagrégée; on étend d'eau; on sursature par un carbonate alcalin ou un hydrate alcalin et on fait passer pendant une demi-heure un courant de gaz chlore dans la liqueur : le soufre est ainsi complètement transformé en acide sulfurique. Le résidu insoluble contient les oxydes du plomb et du zinc en combinaison avec une substance résineuse qui s'est produite par l'action de l'acide nitrique sur le caoutchouc. On lave par décantation le résidu insoluble : le lavage, bien qu'il dure un peu longtemps, s'opère facilement à cause de la nature du résidu insoluble qui est lourd et se rassemble facilement. On ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique et on y précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum à l'état de sulfate de baryte. On ne doit pas négliger ici, après la calcination du sulfate de baryte (auquel il est très convenable d'ajouter un peu de carbonate d'ammoniaque pendant la calcination), de le traiter par l'acide chlorhydrique étendu, conformément à ce qui a été indiqué précédemment, page 619. En effet, non-seulement le sulfate de baryte contient un peu de nitrate de baryte; mais il s'est aussi précipité en même temps une combinaison de baryte et d'une matière organique qui n'est complètement détruite que par une calcination prolongée.

On dissout dans l'acide acétique le résidu qui est resté insoluble après l'action du gaz chlore et on précipite dans la dissolution les métaux au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Dans le cas où la combinaison ne contient pas de substance métallique, on peut dissoudre au moyen de l'acide chlorhydrique la substance résineuse qui a été précipitée par l'action du gaz chlore et dont la dissolution s'opère ainsi complètement, et précipiter immédiatement dans la dissolution l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum.

La plupart des substances sulfurées produisent du rhodanure de potassium lorsqu'on les fait fondre avec du cyanure de potassium. Il est cependant très difficile, dans la plupart des cas, de transformer en rhodanure de potassium la totalité du soufre contenu dans la combinaison, même lorsque la fusion avec le cyanure de potassium a lieu dans une atmosphère de gaz hydrogène. Il se produit en même temps du sulfure de potassium et de l'hyposulfite de potasse. Lorsque, par suite, après avoir fait fondre un sulfure avec du cyanure de potassium, on traite par l'eau la masse fondue, la dissolution laisse dégager, par l'action de l'acide chlorhydrique, du gaz acide sulfureux, et il se sépare en même temps du soufre; mais, d'autre part, on obtient avec le sesquichlorure de fer une liqueur rouge de sang. Il ne convient, du reste, d'aucune manière, de baser sur cette réaction une détermination quantitative du soufre.

Lorsqu'on a fait fondre avec du cyanure de potassium une substance sulfurée dans laquelle on veut déterminer le soufre qui s'y trouve, on doit dissoudre la masse fondue dans une quantité d'eau qui ne soit pas trop considérable. On ajoute de l'hydrate de potasse à la dissolution et on y fait passer

un courant de gaz chlore, en chauffant légèrement le tout. Tout le soufre du sulfure de potassium et du rhodanure de potassium est ainsi transformé en acide sulfurique. Si la dissolution est suffisamment étendue, le précipité jaune que l'on a nommé sulfure de cyanogène, ne se produit pas. Si l'on a fait passer le courant de gaz chlore pendant assez longtemps pour que la dissolution ne soit plus alcaline, tout le soufre est ordinairement oxydé. On chauffe jusqu'à ce que la liqueur ait cessé de sentir l'odeur du gaz chlore : on ajoute ensuite de nouveau de l'acide chlorhydrique et on chauffe de nouveau pour s'assurer que tout le chlorate de potasse qui pouvait exister dans la dissolution est complètement décomposé, puis on précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum. Si, du sulfate de baryte obtenu, on déduit ensuite la quantité de soufre, on obtient des résultats très exacts.

A l'état de très grande division, le soufre se dissout dans une dissolution de cyanure de potassium par l'action prolongée de la chaleur, mais avec difficulté. Le soufre ainsi dissous est entièrement transformé en rhodanure de potassium. Il n'est cependant pas possible d'en déterminer ainsi avec certitude la quantité. Si l'on cherche en effet à déterminer ce soufre en sursaturant par l'acide chlorhydrique la dissolution préalablement étendue, et en y ajoutant de l'acide sulfureux, puis une dissolution de sulfate de cuivre, il se produit bien un précipité de rhodanure de cuivre dont on pourrait facilement déduire la quantité du soufre, en le transformant en sulfure de cuivre par la méthode indiquée page 257 ; mais le précipité de rhodanure de cuivre est mélangé avec du cyanure de cuivre dont il ne se distingue pas par la couleur et avec du sulfite de bioxyde et de protoxyde de cuivre qui lui donne souvent une légère coloration rouge-brun. On ne peut pas séparer le rhodanure de cuivre de ces matières étrangères, spécialement au moyen de l'acide chlorhydrique, de manière à pouvoir en déterminer la quantité et en déduire la quantité du soufre.

On réussit du reste très facilement à déterminer la quantité du soufre contenu dans une dissolution à l'état de rhodanure de potassium en ajoutant à la dissolution étendue une dissolution d'hydrate de potasse et en y faisant passer du gaz chlore. On peut ainsi, en se conformant à la méthode qui vient d'être indiquée, transformer en acide sulfurique tout le soufre qui se trouve dans la dissolution.

Séparation du soufre et des métaux en général, et, en particulier, du cuivre, du cadmium, du nickel, du cobalt, du zinc, du fer et du manganèse.

Les combinaisons du soufre avec les métaux que nous venons d'indiquer, doivent être toutes oxydées par les méthodes qui ont été décrites précédemment : cependant, pour quelques-unes d'entre elles, spécialement pour les combinaisons du soufre avec le manganèse et aussi pour quelques-unes des combinaisons du soufre avec le fer, l'opération doit être conduite avec précaution, parce que, sans cela, il pourrait facilement

se produire un dégagement de gaz hydrogène sulfuré, ce qui déterminerait une perte de soufre. Le meilleur moyen d'opérer l'oxydation de ces combinaisons est de les mélanger avec du chlorate de potasse et de décomposer le mélange par l'acide chlorhydrique concentré, conformément à la méthode qui a été décrite page 620.

On doit employer toutes ces combinaisons à l'état pulvérulent et non en morceaux, parce que, sans cela, elles s'oxyderaient d'abord seulement à la surface et se recouvriraient d'une couche de soufre qui pourrait souvent préserver une portion de la combinaison contre l'action de l'acide.

Lorsque, pour effectuer l'analyse de ces sulfures, on les décompose au moyen d'un acide nitrique qui n'est pas concentré ou au moyen d'une eau régale qui n'est pas trop forte, le soufre qui se sépare d'abord présente ordinairement une coloration grise. On ne doit jamais le recueillir sur un filtre avant que, par une digestion prolongée avec la liqueur acide, le soufre soit devenu d'un jaune pur. Même en employant des acides oxydants qui ne soient pas trop concentrés, on obtient toujours le soufre d'une couleur jaune pur et d'une pureté aussi grande que possible, lorsqu'on a soin de faire digérer avec la liqueur acide la combinaison sulfurée préalablement pulvérisée à une température modérément élevée qui soit telle que la liqueur ne puisse jamais entrer en ébullition; pour atteindre le résultat désiré, il faut surtout avoir soin que le soufre n'entre pas en fusion, parce qu'il ne serait plus alors humecté par la liqueur acide.

Lorsque le soufre n'a pas été complètement transformé par oxydation en acide sulfurique, et lorsque, après avoir complètement desséché le soufre qui reste ainsi comme résidu, on a déterminé son poids, on doit en opérer la combustion pour voir s'il est entièrement pur. Dans ce but, on en détache du filtre une quantité aussi considérable que possible et on la chauffe fortement dans un petit creuset de porcelaine taré de manière à opérer sa volatilisation et sa combustion. S'il reste un résidu fixe, on en détermine le poids : lorsque le soufre, soumis ainsi à la calcination, n'est pas d'une couleur jaune pur, le résidu est ordinairement formé de l'oxyde du métal contenu dans la combinaison à analyser. Mais si le soufre soumis à la calcination est de couleur jaune, s'il a été obtenu par l'analyse des combinaisons sulfurées naturelles, et si, en outre, il laisse un résidu de couleur blanche, ce résidu n'est ordinairement formé que de quartz ou d'une autre espèce de gangue. L'oxyde se trouvait naturellement à l'état de sulfure dans le soufre qui s'est séparé; mais, par la calcination au contact de l'air, le sulfure a été transformé en sulfate basique; comme la quantité de ce sulfate est ordinairement très peu considérable, il perd presque toujours entièrement son acide sulfurique par l'action d'une chaleur assez intense. Du poids de l'oxyde que l'on obtient comme résidu, on déduit la quantité de métal qui y est contenue, on la retranche de la quantité de soufre trouvée, et on obtient la véritable quantité de soufre contenue dans la combinaison. On dissout l'oxyde dans l'acide chlorhydrique et on obtient comme résidu la petite quantité de gangue ou

d'acide silicique qui y était mélangée ; on la recueille sur un filtre et on en détermine le poids [les combinaisons sulfurées naturelles, ainsi que quelques combinaisons sulfurées artificielles (mais cela est rare) contiennent de la silice]. On traite par une dissolution d'un sel de baryte la dissolution de la petite quantité d'oxyde, pour voir si le résidu calciné ne contenait pas encore de l'acide sulfurique. S'il s'est produit ainsi du sulfate de baryte, on détermine la quantité d'acide sulfurique qu'il contient et on la retranche de la quantité d'oxyde trouvée. — On ne trouve du reste que rarement de l'acide sulfurique dans les oxydes calcinés, lorsque la quantité de ces oxydes soumise à la calcination est faible et lorsqu'on les a calcinés à une température rouge suffisamment intense. Si la quantité d'oxyde qui reste comme résidu est plus grande et si elle dépasse un centigramme pour plusieurs grammes de combinaison sulfurée employés dans l'analyse, le soufre qui s'était séparé et que l'on avait pesé, devait nécessairement être d'une couleur grise très prononcée.

D'autres sulfures exigent, lorsqu'on veut faire leur analyse, un mode de traitement un peu différent.

Séparation du soufre et du plomb.

Lorsqu'on veut analyser une combinaison de soufre et de plomb, on la réduit en poudre et on la transforme au moyen de l'acide nitrique fumant en sulfate de plomb, puis on la soumet au traitement indiqué page 225. Si, cependant, on veut déterminer exactement, dans une combinaison de soufre et de plomb, la quantité de soufre qu'elle contient, il est souvent convenable de traiter cette combinaison par le gaz chlore, en se conformant aux indications qui seront données dans la suite de ce chapitre. Il est surtout bon d'employer cette méthode lorsque le sulfure de plomb est combiné avec le sulfure d'arsenic et le sulfure d'antimoine : en effet, l'analyse est souvent alors un peu difficile lorsqu'on l'effectue par la méthode ordinaire.

Si l'on traite notamment par l'eau régale ou par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique une combinaison du sulfure de plomb et d'un autre sulfure, le soufre qui se sépare peut contenir, non-seulement du sulfure de plomb, mais aussi du chlorure de plomb. C'est par cette raison que l'on doit employer seulement l'acide nitrique. Si le soufre de la combinaison sulfurée n'a pas été complètement oxydé par l'action de cet acide (ce qui a lieu lorsqu'on n'a pas employé de l'acide nitrique fumant), le soufre qui se sépare peut contenir du sulfate de plomb dont cependant la plus grande partie reste ordinairement dissoute dans l'acide nitrique. On doit recueillir sur un filtre pesé d'avance le soufre ainsi souillé de sulfate de plomb, ou bien, si cela n'est pas possible, séparer du précipité la liqueur acide et l'eau de lavage par décantation, en opérant comme on l'a indiqué précédemment. Après avoir desséché et pesé ce précipité, on le calcine pour effectuer la combustion du soufre dont on obtient le poids

par la perte de poids que le précipité a subie par la calcination. Si le précipité a été recueilli sur un filtre, on opère de la même manière sur le contenu du filtre : on doit toutefois humecter la cendre provenant de la combustion du filtre avec un peu d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique, puis calciner. On obtient comme résidu le sulfate de plomb dont on détermine le poids. De ce poids, on déduit, tant la quantité du plomb que la quantité du soufre qui y sont contenus. — Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du soufre et du sulfate de plomb, il peut y avoir encore du sulfate de plomb. On ajoute à cette liqueur une petite quantité d'une dissolution de nitrate de baryte dont on doit éviter d'employer un excès. De la petite quantité de sulfate de baryte ainsi obtenue, on déduit la quantité de soufre qu'il contient. On ne doit pas séparer au moyen de l'acide sulfurique étendu l'excès de baryte qui a été ajouté, parce que cet acide déterminerait une précipitation de sulfate de plomb ; mais on doit précipiter l'oxyde de plomb qui est encore dissous, ainsi que les oxydes des autres métaux qui peuvent s'y trouver en même temps, à l'état de sulfures au moyen du gaz hydrogène sulfuré : on sépare ensuite ces sulfures par les méthodes qui ont été indiquées avec détail précédemment (page 225). — Si, pour effectuer l'oxydation de la combinaison sulfurée à analyser, on a employé une quantité considérable d'acide nitrique, la totalité du sulfate de plomb qui a pris naissance est ordinairement dissoute par cet acide.

Il vaut toujours mieux traiter par l'acide nitrique fumant la combinaison préalablement réduite en poudre fine et oxyder ainsi complètement le sulfure de plomb. On peut aussi, dans la plupart des cas, abréger l'analyse de ces combinaisons sulfurées en les traitant par un mélange de carbonate et de nitrate alcalins, conformément à ce qui a été indiqué page 622.

Séparation du soufre et du bismuth.

Pour analyser une combinaison de soufre et de bismuth, on la décompose simplement par l'acide nitrique pur et non par l'eau régale, parce que la présence de l'acide chlorhydrique pourrait rendre difficile la détermination du bismuth (page 237). Le soufre qui s'est séparé, doit être lavé complètement, d'abord avec de l'eau que l'on a préalablement rendue acide au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique, puis avec de l'eau pure. Dans la dissolution filtrée, on précipite d'abord l'oxyde de bismuth par le carbonate d'ammoniaque : on rend ensuite acide, en y ajoutant avec précaution de l'acide chlorhydrique, la liqueur que l'on en sépare, puis on précipite l'acide sulfurique au moyen d'une dissolution de chlorure de baryum.

Il ne convient pas de précipiter, dans ce cas, l'oxyde de bismuth à l'état de chlorure basique de bismuth, parce que ce dernier contient toujours une petite quantité d'acide sulfurique lorsque sa précipitation a eu lieu dans une liqueur qui en contient (page 234).

Séparation du soufre et de l'argent.

Pour analyser les combinaisons de soufre et d'argent, on ne doit également les décomposer que par l'acide nitrique pur. Dans la dissolution filtrée et séparée ainsi du soufre, on précipite l'oxyde d'argent par l'acide chlorhydrique, et, dans la liqueur que l'on sépare du chlorure d'argent, on précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum. On doit observer ici que le soufre qui s'est séparé, doit être lavé avec beaucoup de soin au moyen d'eau chaude, parce que le sulfate d'argent qui se produit est peu soluble dans l'eau. Pour augmenter sa solubilité, on peut ajouter à l'eau de lavage quelques gouttes d'acide nitrique.

Dans cette analyse, il est nécessaire d'éviter avec soin qu'une trace même légère d'acide chlorhydrique puisse être introduite dans la dissolution nitrique du sulfure d'argent ou de la substance qui en contient, parce que le soufre qui se sépare pourrait contenir du chlorure d'argent.

On peut aussi trouver par la perte la quantité de soufre que contient une combinaison du soufre et de l'argent, en calcinant dans une atmosphère de gaz hydrogène une quantité de la combinaison dont le poids a été exactement déterminé : il reste comme résidu de l'argent métallique (page 273). Si le sulfure d'argent dont on veut faire l'analyse, est en combinaison avec le sulfure d'antimoine (l'argent rouge antimonié, *dunkles Rothquiltigerz*, que l'on rencontre dans la nature, est une combinaison de ce genre), il reste comme résidu après la calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène un alliage d'argent et d'antimoine qui peut ensuite être analysé de différentes manières (page 428). Si le sulfure d'argent est combiné avec le sulfure d'arsenic comme dans l'argent rouge arsenical (*lichtes Rothquiltigerz*), il reste, après le traitement par le gaz hydrogène, de l'argent à l'état pur.

Séparation du soufre et du mercure.

Les combinaisons du soufre et du mercure ne peuvent être décomposées que par l'eau régale ou par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique : en effet, elles ne sont pas attaquées par l'acide nitrique seul. Il arrive très fréquemment ici que la totalité du soufre est oxydée. On précipite d'abord dans la dissolution l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et on détermine ensuite la quantité du mercure, ce qui peut très bien se faire en employant l'acide phosphoreux.

La décomposition du sulfure de mercure peut très bien être opérée au moyen du gaz chlore (page 285).

Séparation du soufre et de l'or.

Dans les combinaisons du soufre et de l'or, le soufre peut très facilement être séparé de l'or par la calcination : il reste alors pour résidu de l'or à

l'état pur dont on peut déterminer la quantité. On obtient la quantité de soufre par la perte. Si l'on ne veut pas déterminer simplement la quantité du soufre par la perte que la combinaison éprouve par la calcination, mais si l'on veut la déterminer directement, on doit traiter la combinaison par l'eau régale : dans la dissolution, on précipite d'abord l'or qui y est dissous au moyen de l'acide oxalique ou du protochlorure de fer, puis l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum.

Séparation du soufre et de l'étain.

Pour séparer dans les combinaisons du soufre et de l'étain ces deux substances l'une de l'autre, on les oxyde au moyen de l'eau régale : mais il est ordinairement préférable de les soumettre à l'état solide à l'action du gaz chlore, en opérant comme on l'indiquera plus loin.

Séparation du soufre et du titane.

Pour analyser une combinaison de soufre et de titane, on la transforme, par la calcination au contact de l'air, en acide titanique, et, du poids de l'acide titanique obtenu, on déduit la composition de la combinaison sulfurée, en admettant que la combinaison à analyser ne contenait aucune impureté. Mais si l'on veut déterminer directement la quantité de soufre contenue dans la combinaison, il vaut mieux l'oxyder au moyen de l'acide nitrique fumant, ou bien au moyen d'une eau régale concentrée et chaude, de manière à transformer tout le soufre en acide sulfurique : on ajoute ensuite de l'eau et on sursature par l'ammoniaque qui précipite complètement l'acide titanique. On filtre, on acidule au moyen de l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée et on précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum. — Mais il vaut mieux décomposer la combinaison par le gaz chlore, conformément à la méthode qui sera indiquée plus loin. L'emploi de cette méthode présente le grand avantage que l'on peut savoir si la combinaison était pure ou si elle contenait de l'acide titanique. Lorsqu'on emploie le gaz chlore à l'état sec, l'acide titanique, s'il y en a dans la combinaison, reste comme résidu, tandis que le chlorure de soufre et le chlorure de titane se volatilisent.

Séparation du soufre du tantale et du niobium.

Comme les acides du tantale et du niobium forment avec l'acide sulfurique des combinaisons insolubles, on doit, après avoir effectué l'oxydation complète de la combinaison au moyen de l'acide nitrique concentré ou de l'eau régale, traiter la masse oxydée par un excès d'ammoniaque. L'acide tantalique est ainsi complètement séparé, tandis que la totalité de l'acide sulfurique qui a pris naissance reste dissous dans la liqueur filtrée à l'état de combinaison avec l'ammoniaque. Mais comme l'acide hyponio-

bique et surtout l'acide niobique ne sont pas aussi complètement insolubles dans l'ammoniaque que l'acide tantalique, il vaut mieux enlever, au moyen d'une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude, l'acide sulfurique à la masse résultant de l'oxydation du sulfure de niobium au moyen de l'acide nitrique concentré ou de l'eau régale. On lave les acides du niobium avec cette dissolution jusqu'à ce que la liqueur filtrée, sursaturée par l'acide chlorhydrique, ne donne plus au moyen du chlorure de baryum aucun indice de la présence de l'acide sulfurique. La totalité de la liqueur filtrée, après avoir été sursaturée par l'acide chlorhydrique, est traitée par le chlorure de baryum qui y précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. — Mais, dans ce traitement, les acides du niobium se sont assimilés de la soude : lorsque, par suite, on veut en déterminer la quantité, on doit les faire fondre avec un bisulfate alcalin (pour l'acide niobique, on ne peut employer que le sulfate acide de potasse; mais, pour l'acide hyponiobique, on peut employer aussi le sulfate acide d'ammoniaque).

La méthode la plus convenable pour décomposer les combinaisons que forme le soufre avec le tantale et le niobium, est cependant de les décomposer par le gaz chlore bien sec, en opérant de la manière qui sera indiquée plus loin avec détail. Dans ce traitement, les chlorures de tantale et de niobium passent à la distillation avec le chlorure de soufre et il ne reste pas de résidu, ou, s'il en reste un, il ne contient que les impuretés qui se trouvaient dans les sulfures et dont la présence peut ainsi être reconnue d'une manière bien nette.

Lorsqu'on calcine ces sulfures au contact de l'air, ils donnent naissance aux acides de composition correspondante. La volatilisation totale de l'acide sulfurique et par suite sa séparation des acides métalliques peut être favorisée par l'addition d'une très petite quantité de carbonate d'ammoniaque.

Séparation du soufre et de l'antimoine.

Nous avons déjà expliqué, page 409, comment on peut déterminer la quantité du soufre dans le sulfure d'antimoine. Nous avons en outre démontré, page 411, que l'on peut obtenir la quantité d'antimoine qu'il contient en le calcinant dans une atmosphère de gaz hydrogène.

Séparation du soufre et de l'arsenic.

La détermination de la quantité de soufre dans les différentes espèces de sulfure d'arsenic a déjà été décrite page 531. Lorsqu'on a oxydé la combinaison du soufre et de l'arsenic par la méthode qui a été décrite en cet endroit et lorsqu'on a précipité à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique formé, on peut très bien déterminer la quantité de l'acide arsénique qui s'est produit en précipitant, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfate de baryte, l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfu-

rique à l'état de sulfate de baryte et en précipitant ensuite dans la liqueur l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien.

Séparation du soufre et du tellure.

Le dosage du tellure dans les combinaisons du soufre et du tellure s'opère en les faisant fondre avec du cyanure de potassium dans une atmosphère de gaz hydrogène : il est, du reste, toujours très bon d'effectuer l'opération dans un matras à long col, conformément à ce qui a été décrit page 586. Après avoir laissé complètement refroidir la masse, on la traite par l'eau et on précipite le tellure au moyen de l'air atmosphérique, conformément à la méthode qui a été expliquée page 587.

On sépare de la même manière le soufre et le tellure dans les combinaisons oxydées.

Mais la détermination du soufre présente alors une plus grande difficulté. Par la fusion avec le cyanure de potassium, une partie seulement du soufre est transformée en rhodanure de potassium ; mais la totalité du soufre ne subit pas cette transformation. Il se produit du sulfure de potassium et de l'hyposulfite de potasse dont on évite davantage la production lorsqu'on opère la fusion dans un courant de gaz hydrogène. Si l'on emploie une quantité suffisante de cyanure de potassium (dix fois autant que de matière à analyser), on n'a pas à craindre qu'il se forme une grande quantité de sulfure de potassium ou un degré supérieur de sulfuration du potassium dont la dissolution dans l'eau laisserait déposer par l'action de l'air atmosphérique du soufre qui se séparerait avec le tellure avec lequel il se mélangerait.

Après avoir séparé le tellure par filtration, on ajoute de l'hydrate de potasse à la dissolution, on chauffe, et on fait passer un courant de gaz chlore, en ayant soin de maintenir la liqueur chaude. Tout le soufre s'oxyde ainsi, comme on l'a déjà expliqué page 621, et se transforme en acide sulfurique que l'on détermine à l'état de sulfate de baryte.

Lorsqu'on opère avec soin, cette méthode donne des résultats très exacts.

Une autre méthode de séparation du tellure et du soufre est celle qui consiste à mélanger la combinaison avec cinq ou six fois autant de carbonate alcalin, à faire fondre le mélange dans une atmosphère de gaz hydrogène et à séparer de la dissolution de la masse fondue le tellure au moyen de l'air atmosphérique. On emploie de préférence un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude à cause de sa grande fusibilité et on y ajoute encore un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium pour amoindrir l'action que le carbonate alcalin en fusion peut exercer sur la couverture du creuset de porcelaine. La fusion ne peut pas être opérée dans un matras à long col, parce qu'il ne résisterait pas à l'action du carbonate alcalin en fusion. Si on emploie un excès suffisant de carbonate alcalin, il ne se produit par la fusion que du monosulfure

de potassium : en conséquence, il ne se sépare pas de soufre de la dissolution par l'action de l'air atmosphérique en présence d'un excès d'oxyde alcalin, et il ne se dégage pas non plus de gaz hydrogène sulfuré : on ne peut reconnaître en aucune manière la présence de ce gaz à son odeur qui est cependant si caractéristique.

On ne doit pas employer une chaleur plus élevée que celle qui est nécessaire pour la fusion complète du mélange et on doit y maintenir le mélange pendant un quart d'heure. On opère la fusion dans l'appareil représenté page 105. On doit surtout avoir soin que le courant de gaz hydrogène soit abondant pendant le refroidissement pour empêcher l'accès d'une quantité même très petite d'air atmosphérique.

Lorsque le creuset de porcelaine a été fortement attaqué par la fusion avec le carbonate alcalin et lorsqu'il s'en est dissous des parcelles, on opère comme il a été indiqué page 227.

Après avoir dissous dans l'eau la masse fondue et avoir effectué dans la dissolution la séparation du tellure, on fait chauffer la liqueur, puis on y fait passer du chlore en la maintenant chaude : on y transforme ainsi le soufre en acide sulfurique. On décompose entièrement le chlorate de potasse qui s'est formé, en chauffant la liqueur avec de l'acide chlorhydrique et on précipite ensuite l'acide sulfurique au moyen d'un sel de baryte.

On n'obtient pas précisément par cette méthode la quantité exacte du tellure. Cela provient moins de ce que, pendant la fusion, on ne s'est pas entièrement préservé du contact de l'air atmosphérique que de ce que la réduction totale de l'acide tellureux ne s'opère que difficilement par l'action du gaz hydrogène. On obtient une quantité de tellure inférieure de plusieurs centièmes à celle que l'on devrait obtenir : on peut du reste obtenir tout le tellure qui est ainsi resté à l'état d'acide tellureux en traitant par l'acide sulfureux la liqueur que l'on a séparée par filtration du sulfate de baryte, après en avoir séparé la baryte au moyen de l'acide sulfurique. Il est aussi nécessaire de laisser digérer pendant longtemps avec de l'acide chlorhydrique concentré le sulfate de baryte avant de le recueillir sur un filtre.

La méthode par laquelle on sépare ordinairement le tellure du soufre, consiste à dissoudre la combinaison dans l'eau régale ou à la faire digérer avec de l'eau régale jusqu'à ce qu'il ne reste plus comme résidu que du soufre d'une couleur jaune pur, à précipiter ensuite dans la dissolution l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum, à séparer dans la liqueur filtrée la baryte au moyen de l'acide sulfurique et à précipiter ensuite au moyen de l'acide sulfureux le tellure dissous. Mais, en se rappelant ce que nous avons dit précédemment, on conçoit que le sulfate de baryte précipité peut contenir du tellurate, du tellurite et aussi du nitrate de baryte.

Si le soufre et le tellure sont combinés avec l'argent, on peut très bien volatiliser la totalité du soufre, en calcinant la combinaison dans un cou-

rant de gaz hydrogène. Tout le tellure reste à l'état de combinaison avec l'argent.

Séparation du soufre et du selenium.

On effectue la séparation du soufre et du selenium au moyen du cyanure de potassium : l'opération est facile à exécuter et donne des résultats très exacts.

On peut opérer la séparation des deux substances indiquées au moyen du cyanure de potassium par deux méthodes différentes. Par l'une de ces méthodes, on ne peut décomposer que les combinaisons du soufre et du selenium et non les combinaisons oxydées de ces deux substances : au moyen de l'autre, on peut décomposer aussi bien les combinaisons oxydées que celles qui ne le sont pas.

Dans la première méthode, on réduit en poudre aussi fine que possible la combinaison du soufre et du selenium et on la chauffe pendant quelque temps avec un grand excès d'une dissolution de cyanure de potassium, en ayant soin de ne pas élever la température assez fortement pour que le soufre s'agglomère, et on fait ensuite bouillir le tout. Le selenium à l'état pulvérulent se dissout facilement par l'action de la chaleur dans une dissolution de cyanure de potassium ; le soufre, au contraire, ne s'y dissout que lentement, et il n'est pas facile d'arriver à chauffer assez longtemps pour que tout le soufre se soit dissous. Lorsque, par suite, le soufre qui s'est séparé est d'une couleur entièrement jaune, on le lave et on en détermine le poids. La liqueur contient du sélénio-cyanure et du rhodanure de potassium. On la sursature par l'acide chlorhydrique et on précipite ainsi tout le selenium. Le selenium ne se sépare souvent qu'avec beaucoup de lenteur, surtout dans des dissolutions étendues, et quelquefois la séparation n'est complète qu'au bout de plusieurs jours (on est sûr qu'elle est complète au bout de huit jours). Lorsque, par un long contact, le selenium s'est complètement séparé, on le recueille sur un filtre pesé d'avance, on le lave, on le dessèche à 100 degrés et on en détermine le poids. On sursature par l'hydrate de potasse la liqueur filtrée, on la chauffe et on y fait passer du gaz chlore, en la maintenant chaude, pendant que l'on y fait passer le courant de gaz, afin d'oxyder l'acide rhodanhydrique et de le transformer en acide sulfurique que l'on détermine à l'état de sulfate de baryte.

On obtient de cette manière des résultats très exacts.

Dans la seconde méthode, on fait fondre la combinaison avec huit à dix fois autant de cyanure de potassium dans un matras dans lequel on fait passer un courant de gaz hydrogène, conformément à la méthode décrite page 586. Après le refroidissement complet, on dissout dans l'eau la masse qui y est complètement soluble, et on fait bouillir la dissolution pour transformer en sélénio-cyanure de potassium tout le sélénure de potassium qu'elle contient : en même temps, le sulfure de potassium que peut con-

tenir la dissolution passe à l'état de rhodanure de potassium. On laisse refroidir complètement la dissolution, on la sursature par l'acide chlorhydrique on laisse reposer pendant huit jours à la température ordinaire, afin que le selenium puisse être complètement séparé : on recueille ce selenium sur un filtre, et, après avoir saturé par l'hydrate de potasse la liqueur filtrée, on y transforme l'acide rhodanhydrique en acide sulfurique que l'on détermine à l'état de sulfate de baryte.

Comme la séparation du selenium de la dissolution du séléniocyanure de potassium au moyen de l'acide chlorhydrique exige un temps un peu long à la température ordinaire, on peut accélérer beaucoup cette séparation en chauffant la dissolution. On ne doit cependant pas chauffer cette dissolution dans des vases ouverts : en effet, il pourrait alors se dégager une petite quantité de l'acide rhodanhydrique contenu dans la dissolution, ce qui rendrait inexacte la détermination ultérieure du soufre. On introduit par suite la liqueur dans un ballon que l'on met, conformément aux indications de la figure 12 représentée plus loin, page 641, en communication avec un récipient (mais non avec deux). Dans le récipient, on introduit une dissolution étendue d'hydrate de potasse. On verse peu à peu par l'entonnoir dans le ballon *a* de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur en soit sursaturée : on chauffe d'abord faiblement la liqueur contenue dans le ballon, puis on la fait bouillir légèrement, en ayant soin de ne cesser que lorsqu'on ne peut plus observer de dégagement de gaz provenant de vapeurs d'acide cyanhydrique. Le selenium se sépare ainsi immédiatement : après le refroidissement, on le filtre et on détermine son poids. Dans la liqueur filtrée, ainsi que dans la liqueur contenue dans le récipient, on oxyde l'acide rhodanhydrique au moyen du gaz chlore et on le transforme ainsi en acide sulfurique que l'on détermine à l'état de sulfate de baryte.

On sépare du soufre le selenium, de même que le tellure, par la fusion avec un carbonate alcalin dans un courant de gaz hydrogène. On opère ici tout à fait comme on l'a expliqué avec détail, page 635, pour la séparation du tellure et du soufre. Dans la séparation du selenium et du soufre, on ne doit pas omettre, pas plus que dans celle du tellure et du soufre, d'ajouter du chlorure de potassium et du chlorure de sodium. Cette méthode donne du reste pour le selenium des résultats plus exacts que pour le tellure, et cela vient, ou bien de ce que le selenium, dans la fusion avec les carbonates alcalins, n'est pas aussi sensible à l'action d'une petite quantité d'air atmosphérique, ou bien de ce que le sélénite alcalin est décomposé plus facilement et plus complètement que le tellurite par le gaz hydrogène. Si le creuset de porcelaine a été attaqué par la fusion avec le carbonate alcalin, on opère comme il a été indiqué, page 227.

La masse fondue, de couleur brun rougeâtre, lorsqu'on la traite par l'eau, s'y dissout en donnant une liqueur rouge-brun clair qui devient toujours de plus en plus foncée lorsqu'on y fait passer un courant d'air atmosphérique et finit par laisser précipiter le selenium. La dissolution contient

d'abord du monosélénure de potassium dont le potassium s'oxyde partiellement par l'action de l'air atmosphérique et qui se transforme alors en sélénure de potassium d'un degré plus élevé de séléniuration : enfin, lorsque tout le potassium a été oxydé, le selenium se précipite.

Lorsqu'on a continué pendant plusieurs heures à faire passer le courant d'air atmosphérique, la totalité du selenium est précipitée : le selenium se dépose bien et peut très bien être recueilli sur un filtre. Il est bon de ne commencer à filtrer que douze à dix-huit heures après que la masse a été dissoute dans l'eau.

On obtient de cette manière la totalité du selenium qui était contenu dans la combinaison et il n'en reste que des traces dans la dissolution.

On chauffe la liqueur filtrée et on y fait passer du gaz chlore, en ayant soin de la maintenir chaude. Le soufre s'oxyde et se transforme en acide sulfurique que l'on détermine à l'état de sulfate de baryte.

La méthode que l'on employait autrefois pour opérer la séparation du soufre et du selenium, consistait à dissoudre la combinaison dans l'eau régale, ou bien à la faire digérer avec de l'eau régale jusqu'à ce que le soufre qui reste comme résidu soit d'une couleur jaune pur. On précipitait ensuite l'acide sulfurique au moyen d'un sel de baryte, et, après avoir séparé l'excès de baryte, on réduisait l'acide sélénieux au moyen de l'acide sulfureux à l'état de selenium.

Dans cette méthode, il est difficile d'obtenir le sulfate de baryte exempt de tout mélange de sélénite de baryte.

On opérât également autrefois la séparation du soufre et du selenium en faisant fondre la combinaison avec un mélange de nitrate et de carbonate alcalins. Il se formait ainsi du sulfate et du séléniate alcalins. On opérât ensuite la séparation de l'acide sulfurique et de l'acide sélénié au moyen des méthodes qui seront indiquées plus loin.

Séparation du soufre du tellure et du selenium.

La meilleure méthode de séparation du soufre, du tellure et du selenium est sans contredit la suivante : On fait fondre la combinaison avec huit à dix fois autant de cyanure de potassium dans un matras à long col. Dans la dissolution de la masse fondue, on sépare le tellure au moyen de l'air atmosphérique. On sursature par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée, et on en précipite ainsi le selenium. On laisse reposer le tout pendant plusieurs heures à la température ordinaire, ou si l'on veut que la séparation complète du selenium s'opère plus rapidement, on le fait bouillir dans l'appareil indiqué plus loin, page 641. On sursature par l'hydrate de potasse la liqueur que l'on a séparée du selenium, puis on y transforme par oxydation au moyen d'un courant de gaz chlore le soufre en acide sulfurique que l'on détermine à l'état de sulfate de baryte.

Les combinaisons oxydées de ces trois substances doivent être traitées de la même manière.

Séparation du soufre et des métaux alcalins et terreux, et analyse des sulfures solubles.

Les combinaisons du soufre et des métaux alcalins et alcalino-terreux sont difficiles à analyser, parce que, même en les traitant par les acides qui possèdent le pouvoir oxydant le plus prononcé, il s'en dégage du gaz hydrogène sulfuré. On ne réussit presque jamais à effectuer leur oxydation au moyen de l'acide nitrique fumant, de telle manière qu'il ne se produise aucune perte : en effet, cet acide même peut en dégager des traces de gaz hydrogène sulfuré. L'oxydation s'opère beaucoup mieux et sans qu'il se produise de perte, en pesant le sulfure alcalin dans un petit tube de verre et en introduisant ce petit tube dans un grand flacon qui contienne de l'acide nitrique fumant et que l'on a soin, après l'introduction de la matière, de fermer aussi rapidement que possible avec un bouchon de verre qui ferme bien, conformément à ce qui a déjà été indiqué page 618.

Si la combinaison sulfurée est solide, on peut très facilement y déterminer avec une grande exactitude la quantité du métal alcalin, en la mélangeant dans un creuset de porcelaine avec cinq fois autant de chlorure d'ammonium et en chauffant le mélange jusqu'à volatilisation du chlorure d'ammonium. Un seul traitement suffit ordinairement pour obtenir comme résidu le chlorure alcalin à l'état pur : on peut alors en déduire la quantité de métal alcalin.

L'analyse des combinaisons du soufre et des métaux alcalins et terreux, lorsque ces combinaisons existent dans des dissolutions, s'effectue ordinairement en les décomposant par un acide : l'oxyde alcalin formé se combine avec l'acide employé, et on peut alors en déduire la quantité par les méthodes dont il a été question dans ce qui précède. On obtient ensuite la quantité du soufre par la perte. Mais lorsqu'on veut trouver aussi la quantité du soufre, on détermine le volume du gaz hydrogène sulfuré qui se dégage dans la décomposition de la combinaison par l'action d'un acide : il vaut cependant mieux combiner le soufre du gaz hydrogène sulfuré avec un métal et déterminer dans le sulfure produit la quantité de soufre qu'il contient. Cette méthode doit généralement être employée pour l'analyse de toutes les combinaisons sulfurées qui laissent dégager très facilement du gaz hydrogène sulfuré par l'action des acides.

Dans ce mode de détermination du soufre, on ne peut que, dans un très petit nombre de cas, déduire la quantité du soufre du poids du sulfure que l'on obtient en faisant absorber par une dissolution métallique le gaz hydrogène sulfuré qui se dégage : on doit au contraire toujours en effectuer l'oxydation et déterminer la quantité d'acide sulfurique produit. En effet, en présence d'un excès de dissolution métallique, il se précipite très souvent des combinaisons des sulfures avec les sels métalliques contenus dans la liqueur. C'est ce qui arrive surtout lorsqu'on emploie, pour absorber l'hydrogène sulfuré, la dissolution d'un chlorure métallique.

Pour effectuer par cette méthode la détermination du soufre, on opère

de la manière suivante : Si la combinaison sulfurée à analyser est solide, on en introduit un poids déterminé dans le ballon *a* (fig. 12) qui doit être assez grand et qui doit pouvoir être fermé hermétiquement ; on verse dans le ballon une quantité d'eau bouillie assez considérable pour que le ballon en soit rempli jusqu'à moitié : on doit opérer ainsi, tant lorsque la substance est soluble dans l'eau que lorsqu'elle y est insoluble. On introduit l'eau dans le ballon par l'entonnoir *b* dont le col doit descendre presque jusqu'au fond du ballon. Le tube à dégagement *c* sert à mettre en communication le ballon *a* et le récipient *d* : il présente deux courbures et il est formé d'une seule pièce : il n'est pas convenable d'employer ici, au lieu d'un seul tube, deux tubes de verre reliés ensemble par un tube de caoutchouc ; en effet, on doit éviter autant que possible qu'il

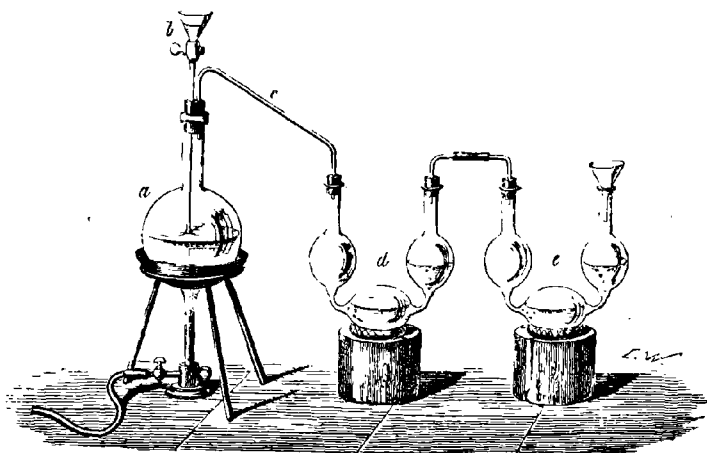


Fig. 12.

puisse se produire une perte par dégagement de gaz hydrogène sulfuré (1). Dans le récipient *d*, on introduit la dissolution d'un oxyde métallique par laquelle le gaz hydrogène sulfuré est absorbé ; il donne ainsi naissance à un précipité formé par la combinaison sulfurée du métal dissous. On emploie ordinairement à cet effet une dissolution d'acétate de plomb ou une dissolution de ce sel dans l'hydrate de potasse ; mais il vaut mieux employer une dissolution de bichlorure de cuivre. Dans le deuxième récipient *e*, on introduit également une dissolution de bichlorure de cuivre ; mais on doit avoir soin de rendre cette dissolution alcaline en y ajoutant de l'ammoniaque, parce qu'elle absorbe ainsi le gaz hydrogène sulfuré bien mieux et bien plus rapidement que lorsqu'on n'y a pas ajouté d'ammoniaque. Si la

(1) Au lieu d'un entonnoir à robinet, on peut (et cela vaut même mieux à certains égards) se servir d'un entonnoir ordinaire dans le col duquel on introduit une baguette de verre : cette baguette ferme parfaitement le col, lorsqu'il se trouve dans la partie évasée de l'entonnoir, au-dessus du col, une petite quantité de la liqueur. L'entonnoir ordinaire présente sur l'entonnoir à robinet le grand avantage d'être bien moins pesant.

quantité de gaz hydrogène sulfuré qui s'est dégagée est considérable, on peut ajouter encore un troisième récipient; on remplit alors les deux premiers d'une dissolution de bichlorure de cuivre, et le troisième d'une dissolution de bichlorure de cuivre ammoniacal.

Si la substance à analyser n'est pas solide, mais si elle est en dissolution dans l'eau, on la verse dans le ballon *a* par l'entonnoir *b*, et on lave l'entonnoir avec de l'eau, de manière qu'il n'y reste plus aucune trace de la dissolution.

Lorsque l'appareil est bien disposé, on remplit l'entonnoir *b* avec l'acide dont on doit se servir pour opérer la décomposition de la combinaison sulfurée; on doit, dans la plupart des cas, employer de préférence de l'acide chlorhydrique qui ne soit pas trop étendu. Si, en ouvrant légèrement le robinet, on fait couler l'acide dans le ballon *a*, le dégagement de gaz hydrogène sulfuré commence aussitôt. On doit se garder de laisser couler l'acide assez complètement pour qu'il n'en reste pas une petite quantité dans l'entonnoir au-dessus du robinet. Pour cela, on doit, avant l'expérience, calculer la quantité d'acide qui est nécessaire pour décomposer entièrement la substance sulfurée, et pour que la liqueur contenue dans le ballon *a* en soit sursaturée.

On laisse couler l'acide contenu dans l'entonnoir par petites quantités aussi lentement que possible, afin que le gaz hydrogène sulfuré passe très lentement dans la dissolution de bichlorure de cuivre, et soit, par suite, entièrement absorbé. Il se forme immédiatement du sulfure de cuivre qui nage d'abord, sous la forme d'une écume épaisse, à la surface de la dissolution de bichlorure de cuivre, et ne tombe au fond que lorsqu'on agite un peu le récipient. On n'a pas à craindre que le sulfure de cuivre obstrue les parties tubulaires étroites du récipient. Lorsque le gaz hydrogène sulfuré se dégage très lentement, il ne se produit presque pas de sulfure dans le deuxième récipient *e*; mais si le courant est un peu rapide, il s'en produit rapidement.

Lorsque tout l'acide qui était nécessaire pour effectuer la décomposition s'est écoulé par l'entonnoir *b*, on commence peu à peu à chauffer la liqueur du ballon *a* jusqu'à ce qu'elle bouille légèrement, et on la maintient à cette température pendant quelque temps. Les vapeurs d'eau chassent dans le récipient l'hydrogène sulfuré qui se trouve dans la partie vide du ballon, et celui qui est encore dissous dans la liqueur. On peut enfin faire couler avec précaution par l'entonnoir *b* dans le ballon *a* une dissolution concentrée d'un carbonate alcalin; l'acide carbonique qui se dégage ainsi, chasse du ballon dans le récipient les dernières traces de gaz hydrogène sulfuré.

Si l'on veut déterminer la quantité d'oxyde ou de chlorure qui s'est produite dans le ballon *a*, on doit, pour chasser ainsi les dernières traces de gaz hydrogène sulfuré, employer du carbonate d'ammoniaque; il est nécessaire, du reste, que, malgré l'addition du carbonate alcalin, la liqueur du ballon *a* reste encore acide.

Dans cette décomposition, il se produit souvent, outre le dégagement de gaz hydrogène sulfuré, une séparation de soufre, et cela a toujours lieu lorsque le degré de sulfuration de la combinaison sulfurée à analyser est plus élevé que le degré d'oxydation ou de chloruration du métal qui se produit. Lorsque le soufre qui se sépare, est d'une couleur jaune pur ou d'une couleur blanchâtre, on le recueille sur un filtre pesé d'avance ; on le dessèche, puis on le pèse : on détermine ensuite la quantité de l'oxyde. Cette détermination, surtout lorsque la combinaison sulfurée à analyser est un sulfure alcalin, s'opère en évaporant la dissolution jusqu'à siccité et en calcinant la masse desséchée. Lorsque le sel ammoniacal est chassé, le résidu est alors formé de l'oxyde combiné avec l'acide qui a été employé pour opérer la décomposition du sulfure, ou du métal combiné avec le chlore, lorsque c'est l'acide chlorhydrique que l'on a employé.

On verse dans un verre le contenu des récipients *d* et *e*. La liqueur contient de l'ammoniaque libre ; on la rend légèrement acide par l'addition d'une quantité convenable d'acide chlorhydrique ; puis on recueille le sulfure de cuivre sur un filtre aussi petit que possible sans le laver. On le transporte ensuite, pendant qu'il est encore humide, avec le filtre dans un verre ; on verse dessus une dissolution étendue d'hydrate de potasse, et on soumet le tout à l'action d'un courant de gaz chlore. On s'efforce d'opérer l'oxydation complète du soufre du sulfure de cuivre, et lorsqu'on a obtenu une liqueur claire, on précipite par le chlorure de baryum l'acide sulfurique qui s'est produit, après s'être assuré que tout le chlorate de potasse a été décomposé par l'acide chlorhydrique avec l'aide de la chaleur. La dissolution de bichlorure de cuivre, filtrée et séparée ainsi du sulfure de cuivre, peut quelquefois contenir une trace d'acide sulfurique, lorsqu'on a laissé pendant quelque temps le sulfure de cuivre exposé sur le filtre à l'action de l'air atmosphérique, ce qui peut produire une légère oxydation. Les dernières gouttes de liqueur qui passent au travers du filtre peuvent, par suite, contenir une trace de sulfate de cuivre. On doit donc ajouter à la dissolution filtrée un peu de chlorure de baryum. De la totalité du sulfate de baryte obtenu, on déduit la quantité de soufre que contenait la combinaison.

Au lieu d'oxyder le sulfure de cuivre de la manière indiquée, on peut aussi effectuer son oxydation au moyen du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique. Si, pour opérer cette oxydation, on employait de l'acide nitrique concentré ou de l'eau régale, le sulfate de baryte que l'on obtiendrait serait souillé d'une petite quantité de nitrate de baryte.

Dans les circonstances analogues, on emploie souvent, au lieu d'une dissolution de bichlorure de cuivre, une dissolution d'acétate de plomb dans l'hydrate de potasse. On recueille sur un filtre pesé d'avance le sulfure de plomb obtenu, et, après l'avoir desséché, on en détermine le poids. Mais on a déjà indiqué (page 224) que l'on ne peut pas obtenir ainsi un résultat exact. — Il est au contraire parfaitement convenable d'employer une dissolution de nitrate d'argent que l'on a préalablement additionnée

d'un excès d'ammoniaque. On peut recueillir le sulfure d'argent obtenu sur un filtre pesé d'avance, le dessécher et en déterminer exactement le poids. De ce poids, on déduit celui du soufre qui était contenu dans la combinaison. On peut aussi recueillir le sulfure d'argent sur un filtre qui n'a pas besoin d'être pesé d'avance, et après l'avoir desséché, le calciner dans un courant de gaz hydrogène. On obtient ainsi de l'argent métallique, et on en déduit par le calcul la quantité de soufre (page 273).

Il est tout à fait contraire au but que l'on se propose, d'employer, au lieu d'une dissolution de bichlorure de cuivre, une dissolution de sulfate de cuivre, bien que l'on puisse obtenir ce dernier plus facilement. On doit, dans ce cas, laver complètement le sulfure de cuivre, ce que l'on ne peut effectuer qu'avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré, ce qui peut être une cause d'erreurs. — Par les mêmes raisons, on doit, pour décomposer la combinaison sulfurée dans le ballon *a*, préférer l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique étendu.

Lorsque la combinaison sulfurée à analyser ne peut être pesée qu'avec difficulté, on en prend une quantité quelconque dont on ne détermine pas le poids. Du rapport de l'oxyde trouvé et du soufre, on déduit la composition de la combinaison.

On détermine très exactement de cette manière la quantité de soufre dans les sulfures alcalins et dans les sulfures alcalino-terreux, même lorsqu'ils sont en combinaison avec des sulfides, et font par conséquent partie d'un sulfosel. Si, dans la combinaison à analyser, les sulfures alcalins ou alcalino-terreux sont unis aux persulfures d'arsenic, d'antimoine ou d'étain, le sulfure alcalin ou alcalino-terreux du sulfosel est seul décomposé, et les sulfides sont complètement précipités par l'acide étendu employé pour opérer la décomposition. On peut alors, après les avoir recueillis sur un filtre pesé d'avance et les avoir desséchés à 100 degrés, en déterminer le poids avec une grande exactitude. Dans le ballon *a*, l'acide chlorhydrique doit être assez étendu pour qu'il ne puisse pas attaquer même le sulfure d'antimoine qui se sépare.

Dans ces sulfosels, de même que dans les sulfures alcalins, on peut très bien déterminer avec une très grande exactitude la quantité de métal alcalin, en les mélangeant avec cinq fois autant de chlorure d'ammonium, et en calcinant le mélange dans un creuset de porcelaine jusqu'à volatilisation du chlorure d'ammonium. Une seule calcination avec le chlorure d'ammonium suffit ordinairement pour opérer la volatilisation de la totalité du soufre et de la totalité de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain, lorsque ces derniers étaient combinés, sous forme de persulfures, avec le sulfure alcalin. Il ne reste comme résidu que du chlorure alcalin pur.

La méthode que nous venons de décrire pour effectuer la décomposition des sulfures alcalins et des sulfures analogues, est employée surtout pour les analyses scientifiques. La méthode dont on se sert le plus ordinairement pour déterminer la quantité du soufre dans un sulfure alcalin soluble, est la suivante : On introduit la dissolution dans un flacon qui puisse être

fermé avec un bouchon à l'émeri, et on y ajoute un excès d'une dissolution de bichlorure de cuivre, ou mieux d'une dissolution d'oxyde de plomb dans l'hydrate de potasse. Lorsque le sulfure de cuivre ou le sulfure de plomb se sont complètement déposés, on les recueille sur un filtre et on détermine la quantité de soufre qu'ils contiennent. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de cuivre ou du sulfure de plomb, on précipite l'excès de dissolution de bichlorure de cuivre ou d'oxyde de plomb au moyen d'un courant de gaz hydrogène sulfuré qui transforme le cuivre ou le plomb en sulfures; on peut ensuite, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de ce dernier précipité, déterminer le métal alcalin qui y est contenu à l'état de chlorure ou à l'état d'oxyde.

Mais on a déjà fait observer que, dans ce cas, on ne peut pas bien séparer par filtration le sulfure de cuivre du bichlorure de cuivre, à cause de la grande tendance du sulfure à s'oxyder, et que, par suite, on ne peut pas déterminer avec exactitude la quantité de soufre qu'il contient. Une dissolution d'oxyde de plomb ne convient pas bien non plus, parce que le sulfure de plomb, lorsqu'il est humide, est exposé à s'oxyder. Le réactif le plus convenable, dans tous les cas, pour effectuer la précipitation est une dissolution ammoniacale d'oxyde d'argent, parce que, du poids du sulfure d'argent qui, même lorsqu'il est humide, ne s'oxyde pas, on peut déduire facilement la quantité de soufre.

On doit cependant observer ici que l'on ne peut déterminer de cette manière le soufre que dans les combinaisons sulfurées alcalines qui ont une composition analogue à celle de l'oxyde produit par leur décomposition, et, par suite, seulement dans les monosulfures de potassium, de sodium, etc. Si les combinaisons sulfurées à analyser contiennent plus de soufre, on ne peut pas déduire la quantité de soufre qu'elles contiennent du poids du sulfure de plomb et du sulfure d'argent (ou de l'argent métallique) que l'on obtient. On doit, dans le sulfure obtenu, déterminer la quantité de soufre en effectuant son oxydation.

Les méthodes que nous avons décrites pour dégager des sulfures dont la décomposition est très facile à opérer, le soufre à l'état d'hydrogène sulfuré et pour en déduire la quantité de soufre, doivent surtout être employées lorsqu'on veut effectuer une analyse scientifiquement exacte d'une combinaison dont on n'a pas à sa disposition une quantité considérable. Pour de petites quantités de combinaison sulfurée, on peut aussi déterminer par méthode volumétrique l'hydrogène sulfuré qui se dégage, en opérant de différentes manières. Dans la méthode de *Bunsen*, on dégage l'hydrogène sulfuré des sulfures de la même manière que le chlore des peroxydes, et on s'en sert pour décomposer une dissolution d'iode dont on a déterminé la proportion d'iode au moyen de l'acide arsénieux; ou bien on réduit, au moyen de l'hydrogène sulfuré qui se dégage, une certaine quantité de dissolution de sesquichlorure de fer, et on détermine, au moyen de l'hypermanganate de potasse, la quantité de protoxyde de fer produite; ou bien enfin on précipite, au moyen de l'hydrogène sulfuré, une

dissolution d'oxyde d'argent. On recueille sur un filtre le sulfure d'argent qui s'est produit, et, dans la liqueur filtrée, on détermine, au moyen d'une dissolution de chlorure de sodium, le nitrate d'argent qui n'a pas été précipité. Pour que l'on puisse employer cette méthode, il faut que la combinaison sulfurée à analyser ne contienne pas en même temps des chlorures.

Séparation du soufre et de la plupart des métaux au moyen du gaz chlore dans les combinaisons sulfurées complexes.

Les combinaisons du soufre et de la plupart des métaux peuvent être analysées en chauffant un poids déterminé de la combinaison à analyser dans un appareil comme celui qui est représenté dans la figure 13 ci-jointe, et en faisant passer pendant la calcination un courant de gaz chlore sur la substance.

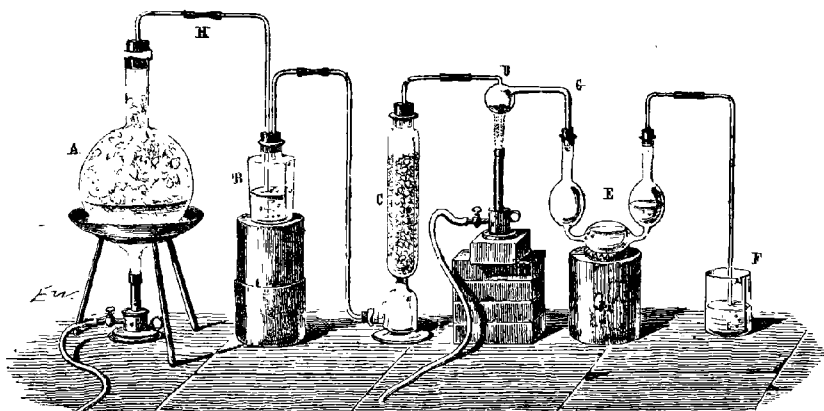


Fig. 13.

Il distille du chlorure de soufre, tandis que la plupart des métaux qui étaient combinés avec le soufre restent comme résidu à l'état de chlorures. On fait passer dans le récipient E, qui contient de l'eau, le chlorure de soufre qui s'y décompose; par l'action de l'excès de gaz chlore que l'on fait passer dans l'eau du récipient, le chlorure de soufre se transforme ordinairement en totalité en acide sulfurique; il reste cependant quelquefois un petit résidu de soufre.

On doit, dans ces analyses, opérer avec précaution, et avoir soin que le courant de gaz chlore ne soit pas trop rapide. En effet, le chlorure de soufre se décompose d'abord, par l'action de l'eau, en soufre et en acide sulfureux qui ne se transforme complètement en acide sulfurique que lorsque la partie vide du flacon est remplie de gaz chlore humide. On ne doit donc pas chauffer la combinaison à analyser avant que tout l'appareil,

y compris le récipient, soit rempli de gaz chlore, ce que l'on peut très bien reconnaître à la couleur particulière du gaz chlore. La chaleur que l'on doit employer, est la chaleur la plus faible que l'on puisse obtenir au moyen de la flamme d'une lampe. On ne doit surtout chauffer que faiblement, lorsqu'il y a du plomb dans la combinaison à analyser : en effet, si l'on chauffait fortement, il pourrait, avec les chlorures volatils, se volatiliser du chlorure de plomb. Le soufre qui se sépare, dans la décomposition du chlorure de soufre, affecte la forme de gouttelettes qui restent longtemps liquides.

En même temps que le chlorure de soufre, certains chlorures métalliques qui sont volatils, distillent; les chlorures non volatils restent comme résidu dans la boule. Au moyen de la flamme d'une petite lampe, on chasse toujours de plus en plus loin les chlorures volatils et le chlorure de soufre, de manière qu'ils se rendent dans le récipient; ils se dissolvent alors, en se décomposant, dans l'eau contenue dans le récipient. Lorsqu'il ne se dégage plus de chlorure volatil de la boule D, cela indique que l'opération est terminée; on cesse alors peu à peu de chauffer la boule, et après avoir bien laissé refroidir le tout, on démonte l'appareil. On doit auparavant chasser, avec l'aide de la chaleur, les chlorures volatils assez loin de la boule D pour que le tube qui y est adapté en soit exempt jusqu'en G; on coupe le tube en G avec une petite lime, ou bien avec un charbon à couper le verre. Si, outre le chlorure de soufre, il s'est volatilisé de la boule D d'autres chlorures volatils qui soient solides, on doit aussi les chasser, avec l'aide de la chaleur, non-seulement jusqu'en G, mais jusque dans le récipient, ou du moins jusqu'à l'extrémité du tube de verre. Pour chauffer la partie verticale du tube courbé à angle droit, on peut très bien se servir d'une lampe à gaz (comme celle qui sert à chauffer le ballon A ou la boule D dans la figure 13). On coupe le tube de verre en G et on ferme, au moyen d'une baguette mince de verre, la partie de ce tube qui reste adaptée au récipient. Si l'on cherchait à chasser dans le récipient, avec de l'eau provenant d'un flacon laveur, les chlorures qui sont restés dans le tube de verre, cela pourrait déterminer une perte : en effet, la chaleur qui se produirait par l'action brusque de l'eau sur ces combinaisons, pourrait être cause qu'il s'en volatiliserait une petite quantité. Mais si on ferme avec une baguette de verre l'extrémité ouverte du tube de verre et si on laisse le tout pendant quelque temps en contact, les chlorures qui sont restés dans le tube de verre attirent insensiblement l'humidité que peut fournir l'eau du récipient, et on peut ensuite les faire couler avec de l'eau dans le récipient sans qu'ils s'échauffent. On accélère la réaction en humectant d'une très petite quantité d'eau l'une des extrémités de la baguette de verre, et en se servant de l'extrémité humectée pour boucher le tube de verre.

Après avoir bien nettoyé la partie du tube qui a été séparée et l'avoir ensuite desséchée, on peut déterminer d'abord le poids des chlorures non volatils; mais comme tout l'appareil est rempli de gaz chlore, et comme,

par suite, la boule D en est aussi remplie, il faut, avant de peser, enlever le ballon A et faire passer, au moyen d'un gazomètre adapté en H, de l'air atmosphérique dans le reste de l'appareil. On opère, dans ce cas, comme cela a été expliqué page 297. On pèse ensuite la boule D avec la portion de tube que l'on en avait séparée, et que l'on a eu soin de bien nettoyer. Comme on a pesé la boule de verre avec les tubes qui sont soudés à ses deux extrémités, avant d'y introduire la substance à analyser, on obtient par différence le poids des chlorures non volatils. Si la combinaison à analyser contient du cuivre, il est inutile de peser les chlorures non volatils, parce que le cuivre s'y trouve à l'état de mélange de protochlorure et de bichlorure.

L'analyse des chlorures non volatils peut ensuite être opérée par les méthodes qui ont été exposées avec détail précédemment. On les traite d'abord par de l'acide chlorhydrique et de l'eau au contact de l'air. Si la combinaison contient du cuivre, le protochlorure de cuivre insoluble qui s'est produit se transforme complètement, au bout de quelque temps, en bichlorure par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène de l'air, et se dissout alors entièrement. Il se dissout encore plus rapidement lorsqu'on ajoute de l'eau de chlore, ou lorsqu'on chauffe le tout avec un peu d'acide nitrique. Si la combinaison contient de l'argent, cet argent reste comme résidu insoluble à l'état de chlorure d'argent. Lorsque, en même temps que l'argent, il y a du plomb, on peut, au moyen d'un simple traitement par l'eau, séparer complètement du chlorure d'argent le chlorure de plomb formé. Le chlorure de plomb dissous est alors séparé du chlorure de cuivre par la méthode qui a été indiquée page 262, et de préférence au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool, ainsi que cela a été démontré en cet endroit. Si, dans les chlorures non volatils, il se trouvait en outre du chlorure de fer et du chlorure de zinc, on doit, après avoir séparé le chlorure d'argent, séparer, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, le chlorure de fer et le chlorure de zinc du cuivre et du plomb dissous.

Dans le récipient E, sont dissous les chlorures volatils, lorsqu'ils sont solubles dans l'eau; il s'y trouve en outre de l'acide sulfurique et du soufre. Lorsque, après la décomposition complète de la substance à analyser, on a fait passer pendant très longtemps du gaz chlore dans la liqueur du récipient, on peut arriver à ce que le soufre qui s'était séparé d'abord soit complètement dissous et transformé en acide sulfurique; il faut souvent pour cela un temps assez long. L'oxydation totale du soufre ne présente, du reste, presque aucune utilité: en effet, le soufre qui se sépare est toujours exempt de matières étrangères.

La liqueur du récipient, qui contient beaucoup de chlore libre, doit d'abord être chauffée, de préférence dans un vase ouvert, à une température très peu élevée, jusqu'à ce que le chlore libre soit chassé et ne puisse plus être reconnu à l'odeur; mais comme, lorsqu'il s'est séparé du soufre, ce soufre reste mou, pendant un temps d'une durée assez notable, dans une liqueur qui contient du chlore libre, on doit décanter avec précaution,

dans un vase de verre, la liqueur du récipient. En décantant ainsi la liqueur, une certaine quantité de soufre visqueux reste quelquefois adhérente aux parois du récipient, se solidifie, et il devient alors difficile d'en obtenir la quantité totale. Il est bon, par suite, de chauffer pendant quelque temps au bain-marie la liqueur dans le récipient même. Bien que tout le chlore libre ne soit pas encore ainsi chassé de la liqueur, le soufre cesse ainsi d'être mou, et on peut, après le refroidissement, décanter la liqueur du récipient, sans qu'une petite quantité de soufre reste adhérente aux parois du récipient. Dans le vase où l'on a versé le tout, on continue à chauffer jusqu'à ce que le chlore libre soit complètement chassé. Après le refroidissement, le soufre qui ne s'est pas dissous est devenu complètement solide : ou bien on le recueille sur un filtre pesé d'avance, ou bien, lorsqu'il est composé d'un ou de plusieurs globules et lorsqu'il ne s'en est pas séparé à l'état de poudre, on en sépare la liqueur par décantation, et on en opère complètement le lavage par le même moyen. Dans la liqueur séparée par filtration ou par décantation, on précipite, au moyen d'une dissolution de chlorure de baryum ou d'un autre sel de baryte, l'acide sulfurique qui s'est produit, et du sulfate de baryte obtenu, on déduit la quantité de soufre qui s'y trouve. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de ce sulfate de baryte, on détermine la quantité des oxydes dont les métaux ont passé à la distillation à l'état de chlorures avec le chlorure de soufre.

Lorsque la combinaison à analyser contient du sulfure d'antimoine et doit être décomposée par le gaz chlore, la liqueur que l'on met dans le récipient doit être formée d'une faible dissolution d'acide tartrique à laquelle on a ajouté de l'acide chlorhydrique. Le chlorure volatil d'antimoine se dissout complètement dans la liqueur, sans laisser séparer d'oxyde d'antimoine ni d'acide antimonique. Après la décomposition, on détermine d'abord le soufre qui s'est séparé, et on précipite ensuite l'acide sulfurique au moyen d'un sel de baryte. En même temps que le sulfate de baryte, il se précipite une petite quantité de tartrate de baryte, lors même que la liqueur contient une quantité assez considérable d'acide chlorhydrique, dans lequel le tartrate de baryte est soluble. La quantité de tartrate de baryte qui se sépare avec le sulfate de baryte, peut être considérable lorsqu'on attend pendant très longtemps avant de filtrer et lorsqu'on laisse le tout en contact pendant plusieurs jours. Dans des analyses exactes, on doit faire digérer avec de l'acide chlorhydrique étendu le sulfate de baryte calciné pour dissoudre le carbonate de baryte formé, et opérer comme cela a été expliqué page 411. — Après la séparation du sulfate de baryte, on sépare d'abord l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu dont on doit éviter d'employer un excès considérable, et on précipite l'antimoine au moyen d'un courant de gaz hydrogène sulfuré.

Si, en même temps que le sulfure d'antimoine, il existe du sulfure d'arsenic dans la substance à analyser, on doit également mettre dans le récipient une dissolution d'acide tartrique ; mais cela n'est pas nécessaire

lorsque la combinaison ne contient que du sulfure d'arsenic. Si, dans le premier cas, l'antimoine et l'arsenic ont été précipités à l'état de sulfures au moyen du gaz hydrogène sulfuré, on sépare le sulfure d'arsenic du sulfure d'antimoine de la manière qui a été indiquée page 570.

Si la quantité de sulfure d'antimoine contenue dans la combinaison sulfurée à analyser est très considérable, comme cela arrive dans plusieurs espèces de cuivre gris que l'on rencontre dans la nature, il peut se dégager une quantité de chlorure d'antimoine solide, ou plutôt de combinaison solide du chlorure d'antimoine et du chlorure de soufre assez grande pour que le tube de verre soit entièrement bouché en G et au-dessous de G, de manière à ne plus permettre le passage du gaz chlore : c'est un accident extrêmement fâcheux que l'on doit chercher à prévenir. On doit, dans ce cas, avoir soin d'employer pour l'analyse une quantité de matière qui ne soit pas trop considérable, et on doit souder à la boule D un tube de verre d'un diamètre un peu large que l'on courbe à angle droit avec beaucoup de soin, de manière que, à sa courbure en G, le tube de verre ne présente pas de rétrécissement. Au moyen d'une lampe à gaz, on chasse autant que possible jusque dans le récipient le chlorure d'antimoine solide à mesure qu'il se forme. C'est seulement en ne volatilisant toujours que de petites quantités de chlorure d'antimoine solide que l'on peut arriver à ce qu'il ne s'en dépose pas à l'extrémité du tube une trop grande quantité qui l'obstruerait.

Si les sulfures que l'on veut décomposer par le gaz chlore contiennent du sulfure de fer, une partie du sesquichlorure de fer produit se volatilise bien; mais il n'est pas possible de chasser par volatilisation, surtout lorsque la quantité de fer est assez considérable, la totalité de ce fer à l'état de sesquichlorure avec le chlorure de soufre et les autres chlorures volatils : en effet, dans la décomposition des sulfures, on ne doit pas employer une température trop élevée; d'autre part, il est impossible de diriger l'opération de telle manière que la totalité du sesquichlorure de fer reste avec les chlorures non volatils. On doit donc, en pareil cas, faire passer sur la substance, que l'on chauffe au moyen d'une petite lampe, du gaz chlore jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus aucun autre chlorure volatil que le sesquichlorure de fer. Le sesquichlorure de fer peut facilement être reconnu à la couleur brun-jaunâtre de sa vapeur et aux paillettes cristallines qu'il forme lorsque, dans le tube où il s'est déposé, on le chasse plus loin au moyen d'une lampe, et peut être très bien distingué ainsi des autres chlorures métalliques plus volatils. Lorsqu'il ne se dégage plus que du sesquichlorure de fer, on cesse de chauffer et on laisse refroidir l'appareil. Une partie du sesquichlorure de fer se trouve alors dans la boule de verre avec les chlorures non volatils; on l'en sépare au moyen des procédés qui ont déjà été indiqués précédemment. La plus grande partie du sesquichlorure de fer qui passe à la distillation avec les chlorures volatils, est ensuite séparée de ces derniers. Lorsque la substance à analyser contient de l'antimoine, et lorsque, par suite, on a dû ajouter de l'acide tar-

trique à la liqueur du récipient, on précipite d'abord l'antimoine au moyen du gaz hydrogène sulfuré; on sursature par l'ammoniaque la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure d'antimoine, et on précipite le fer au moyen du sulfure d'ammonium. En effet, dans ce cas, par suite de la présence de l'acide tartrique, il n'est pas possible de déterminer d'aucune autre manière la quantité du fer. Le sulfure de fer produit est transformé en sesquioxyde de fer ou peut être déterminé à l'état de sulfure par les procédés qui ont été indiqués page 134.

Si la combinaison sulfurée, que l'on a décomposée au moyen du gaz chlore, contenait du sulfure de zinc, on retrouve dans les chlorures non volatils la totalité du chlorure de zinc produit, pourvu que l'on n'ait pas chauffé trop fortement la combinaison pendant sa décomposition; mais si l'on a chauffé trop fortement, il se trouve une très petite quantité de chlorure de zinc avec les chlorures volatils, dont on le sépare par les méthodes qui ont été indiquées précédemment. Si la substance à analyser contient de l'antimoine, on précipite le zinc à l'état de sulfure de zinc avec le sulfure de fer. On effectue ensuite l'oxydation de ces deux sulfures, et on les sépare l'un de l'autre.

Quelquefois, la combinaison sulfurée contient du sulfure de mercure; il existe notamment quelques espèces de cuivre gris qui contiennent du mercure. Lorsqu'on les décompose par le gaz chlore, conformément à la méthode que nous venons de décrire, la totalité du mercure passe à la distillation, sous forme de bichlorure de mercure, avec les chlorures volatils. Une petite partie de ce bichlorure de mercure se trouve mélangée avec le chlorure d'antimoine dans la partie du tube de verre qui se trouve au-dessous de G, tandis que la plus grande partie se dissout dans le liquide du récipient E. — Après que l'on a déterminé le soufre et l'acide sulfurique dans les dissolutions des chlorures volatils et après que l'on a séparé l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfurique, on sursature par l'ammoniaque la liqueur filtrée, et on ajoute une quantité de sulfure d'ammonium suffisante pour dissoudre complètement la totalité de l'arsenic et de l'antimoine. On aide la réaction en chauffant légèrement; on laisse refroidir, puis on recueille sur un filtre la portion des sulfures qui ne s'est pas dissoute et qui, outre le sulfure de mercure, peut contenir du sulfure de fer (et du sulfure de zinc), puis on le lave avec de l'eau qui contient du sulfure d'ammonium. Dans la dissolution du sulfure d'antimoine et du sulfure d'arsenic que l'on a séparée par filtration, on précipite ces sulfures au moyen d'un acide très étendu; la portion des sulfures, au contraire, qui ne s'est pas dissoute dans le sulfure d'ammonium, est complètement oxydée au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse. Après avoir séparé de la dissolution tout le chlore libre, on précipite, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, le mercure à l'état de sulfure de mercure; on le recueille sur un filtre pesé d'avance, et on détermine son poids. Si la dissolution oxydée contenait du sesquioxyde de fer, le sulfure de mercure peut contenir un peu de soufre libre. Il est donc plus convenable de pré-

cipiter, au moyen de l'acide phosphoreux, le mercure dissous à l'état de protochlorure de mercure, et de précipiter ensuite dans la liqueur filtrée le fer (et le zinc) au moyen du sulfure d'ammonium. — Mais lorsque la liqueur du récipient contient du bichlorure de mercure, il vaut mieux, pour son analyse, suivre la marche que nous allons indiquer : Après avoir déterminé le soufre et l'acide sulfurique et avoir séparé l'excès de baryte, on précipite le mercure à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux, et on en détermine la quantité; le mercure est ainsi précipité complètement, même en présence de l'acide tartrique (page 425). Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du bichlorure de mercure, on précipite d'abord l'antimoine et l'arsenic au moyen du gaz hydrogène sulfuré, puis le fer (et le zinc) au moyen du sulfure d'ammonium.

L'emploi du gaz chlore pour effectuer la décomposition des sulfures doit être surtout recommandé lorsque la substance à analyser contient un très grand nombre de sulfures. Cette méthode est même la seule que l'on puisse employer, lorsqu'on veut opérer la détermination de toutes les parties constituantes de la combinaison à analyser, en n'employant qu'une seule et même quantité de cette combinaison pour l'analyse des combinaisons sulfurées qui contiennent du sulfure d'antimoine et en même temps des sulfures dont les métaux forment avec le chlore des combinaisons insolubles ou peu solubles dans l'eau et dans les acides, comme cela se présente, par exemple, pour le sulfure d'argent et le sulfure de plomb que l'on rencontre fréquemment dans la nature avec le sulfure d'antimoine dans une même combinaison. Les métaux de ces sulfures peuvent très bien être séparés au moyen du sulfure d'ammonium; mais on ne peut naturellement pas déterminer ensuite la quantité du soufre. Si l'on veut oxyder ces métaux au moyen de l'eau régale, on obtient du chlorure d'argent insoluble et du chlorure de plomb peu soluble mélangés avec du soufre qui s'est séparé; si on les traite par l'acide nitrique, on obtient de l'acide antimonieux mélangé avec du soufre. On pourrait bien oxyder la totalité du soufre au moyen de l'acide nitrique fumant; mais comme l'acide antimonieux n'est pas entièrement séparé par l'acide nitrique, et comme il en reste toujours une petite quantité en dissolution, il est préférable de décomposer ces sulfures par le gaz chlore.

Tous ces sulfures sont décomposés par le gaz chlore; mais tous ne sont pas décomposés avec la même facilité. Les combinaisons que le sulfure d'antimoine et le sulfure d'arsenic forment en se combinant avec les sulfures basiques et qui appartiennent à la classe des sulfosels, se décomposent surtout complètement avec beaucoup de facilité et en très peu de temps. On rencontre dans la nature des combinaisons de ce genre, dans lesquelles les proportions respectives des sulfures sont différentes; parmi ces combinaisons, nous citerons : le cuivre gris (*Fahlerz*), la bournonite, l'argent rouge (*Rothgulden*), la polybasite, le sprödglanzerz, etc. Pour décomposer ces substances, on doit recommander le traitement par le gaz chlore, surtout lorsque le sulfure d'antimoine ou le sulfure d'arsenic sont

combinés avec des sulfures dont les métaux sont précipités dans des dissolutions acides, comme cela arrive dans la plupart des cas.

Mais lorsque le sulfure d'antimoine ou le sulfure d'arsenic sont combinés seulement avec les combinaisons sulfurées du fer ou d'autres métaux qui ne sont pas précipités par le gaz hydrogène sulfuré dans des dissolutions acides, on doit préférer au traitement par le gaz chlore l'oxydation au moyen de l'eau régale, ou bien au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse. On dissout alors les sulfures dans l'eau régale, et lorsqu'il y a en même temps de l'antimoine, on ajoute de l'acide tartrique à la dissolution, que l'on étend en outre d'une quantité d'eau convenable. On recueille ensuite sur un filtre le soufre qui s'est séparé, et on précipite, au moyen d'un sel de baryte, l'acide sulfurique produit. Dans la liqueur filtrée, on sépare l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfurique, et on précipite l'antimoine et l'arsenic au moyen du gaz hydrogène sulfuré. On sursature par l'ammoniaque la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure d'arsenic et du sulfure d'antimoine, et on précipite ensuite, au moyen du sulfure d'ammonium, le fer ou les autres métaux qui ne sont pas précipitables par le gaz hydrogène sulfuré dans des dissolutions acides. A cause de la présence de l'acide tartrique, on ne peut employer, dans ce cas, aucun autre précipitant. — C'est seulement lorsqu'il y a du nickel que l'on doit préférer le traitement par le gaz chlore au traitement par l'eau régale, parce que le nickel ne peut être précipité que difficilement par le sulfure d'ammonium dans des dissolutions neutres ou ammoniacales.

La quantité de temps qui est nécessaire pour que la décomposition d'un sulfure par l'action du gaz chlore soit complète, est variable. Les combinaisons que le sulfure d'antimoine et le sulfure d'arsenic forment en s'unissant aux sulfures basiques, comme le cuivre gris (*Fahlerz*), l'argent rouge (*Rothguldén*), la bournonite, et autres combinaisons analogues que l'on rencontre dans la nature et qui sont de véritables sulfosels; lorsqu'elles sont employées à l'état pulvérulent, sont complètement décomposées au bout d'une heure, à partir du moment où l'appareil est entièrement plein de gaz chlore et où l'on commence à chauffer la combinaison, lors même que la quantité de cette combinaison s'élève à plusieurs grammes. En effet, lorsqu'on fait passer pendant longtemps à la température ordinaire du gaz chlore sur ces combinaisons, elles sont complètement décomposées par le gaz chlore; la masse s'échauffe alors d'elle-même assez fortement, et forme une masse boursouflée de couleur jaunâtre. Si, après que la décomposition s'est opérée et que l'on a laissé refroidir le tout, on chauffe ensuite extérieurement, cela ne sert qu'à séparer les chlorures volatils des chlorures non volatils. On doit, lorsque la combinaison contient beaucoup d'antimoine, chauffer avec beaucoup de précaution et ne chasser dans le récipient les chlorures volatils que par de très petites quantités à la fois, afin que le tube de verre ne se bouche pas. Dans les chlorures non volatils, il ne reste plus, après la séparation des chlorures volatils, aucune parcelle de la substance à analyser qui ne soit pas décomposée,

pourvu que l'on ait eu soin de réduire la substance en poudre très fine avant de la soumettre à l'action du gaz chlore. — Les sulfures simples sont décomposés bien plus lentement et seulement avec l'aide de la chaleur, surtout ceux qui correspondent par leur composition à des oxydes doués d'une basicité énergique, et qui donnent naissance à des chlorures qui ne sont pas volatils, comme cela se présente pour les combinaisons du plomb, de l'argent, du cuivre, du cobalt, du manganèse, etc. Ils ne sont, pour ainsi dire, point décomposés par le gaz chlore à la température ordinaire, et ne sont décomposés que très lentement et incomplètement avec l'aide de la chaleur, de telle sorte que, pour décomposer quelques grammes de sulfure de plomb par exemple, il faut plusieurs jours, et on doit avoir soin de maintenir la combinaison exposée d'une manière continue à l'action de la chaleur. Le sulfure de manganèse lui-même, qui se décompose si facilement par l'action des acides les moins énergiques, résiste fortement à l'action du gaz chlore, et n'est décomposé que difficilement et incomplètement, même lorsqu'on le chauffe pendant longtemps en présence du gaz chlore. On ne doit donc pas décomposer ces sulfures par le gaz chlore lorsqu'on veut en faire l'analyse. Parmi les sulfures basiques, il n'y a du reste que les combinaisons du soufre et du fer qui puissent être décomposées facilement par le gaz chlore. Les combinaisons sulfurées au contraire, dont les combinaisons oxygénées correspondantes sont des acides et dont les chlorures sont volatils, comme cela se présente pour les combinaisons sulfurées de l'étain, du titane, de l'arsenic, du tellure, du selenium, etc., peuvent être facilement décomposées, même à la température ordinaire, et le sulfure d'antimoine n'a besoin, pour être décomposé, que d'une chaleur très faible.

Tandis que, dans la décomposition des sulfures basiques, le chlorure de soufre passe à la distillation et ne forme, avant de se volatiliser, aucune combinaison avec le chlorure non volatil, il se produit au contraire, dans le traitement du sulfure d'étain, du sulfure de titane et du sulfure d'antimoine, des combinaisons volatiles des degrés les plus élevés de chloruration de ces métaux et d'un chlorure de soufre SCI^4 qui contient deux doubles atomes de chlore pour un atome de soufre. Les combinaisons des sulfures basiques (comme le sulfure de cobalt et le sulfure de nickel par exemple) avec les arséniures et les antimoniures, parmi lesquelles on peut ranger le cobalt gris (*Glanzkobalt*), le nickel arsénio-sulfuré (*Nickelglanz*), le nickel antimonio-sulfuré (*Nickelspiesglanzerz*) et même le mispickel (*Arsenikkies*), qui ne forment aucun sulfosel, ne sont décomposées que difficilement et lentement, précisément comme les sulfures basiques eux-mêmes. Il n'est donc pas convenable de décomposer ces combinaisons au moyen du gaz chlore.

Si la décomposition au moyen du gaz chlore n'a pas été complète, on doit dissoudre dans l'eau les chlorures non volatils que contient la boule, et séparer par filtration la portion de la substance qui n'a pas été décomposée; on en détermine alors le poids, et on le retranche du poids de la

substance que l'on avait employée. Lorsque, dans les chlorures non volatils, il se trouve du chlorure d'argent, ce chlorure reste avec la portion de combinaison qui n'a pas été décomposée. On pourrait en effectuer la dissolution au moyen de l'ammoniaque; mais comme le chlorure d'argent fondu ne se dissout que difficilement dans l'ammoniaque, l'analyse devient ainsi plus compliquée. On doit mettre en contact avec le chlorure d'argent fondu un petit morceau de zinc pur et verser de l'eau sur le tout, afin d'effectuer la réduction du chlorure d'argent par l'action prolongée du zinc; l'argent métallique peut alors, après avoir été bien lavé, être dissous dans l'acide nitrique étendu, et séparé ainsi de la portion de la substance qui n'a pas été décomposée. Il est encore plus simple de transformer le chlorure d'argent en argent métallique au moyen du gaz hydrogène. Pour y arriver, on met la boule D, qui contient le chlorure d'argent fondu, en communication avec un appareil à gaz hydrogène, et on fait passer le gaz sur le chlorure, en ayant soin de chauffer la boule au moyen d'une petite lampe.

Les combinaisons du sulfure d'antimoine et du sulfure d'arsenic avec les sulfures basiques sont complètement décomposées par le gaz chlore, même lorsqu'elles sont en petits morceaux; mais on est plus sûr que leur décomposition est complète lorsqu'on les a préalablement réduites en poudre. Il est, du reste, nécessaire de réduire en poudre presque toutes les combinaisons sulfurées naturelles lorsqu'on veut les décomposer par le gaz chlore, parce que, si on les emploie en morceaux, elles décrépitent presque toutes lorsqu'on commence à les chauffer, en sorte qu'il pourrait arriver que des parcelles fussent lancées hors de la boule et projetées jusque dans le récipient. — Les autres sulfures, qui sont plus difficiles à décomposer, doivent toujours être employés seulement à l'état pulvérulent.

Comme les arséniures et leurs combinaisons avec les sulfures ne sont décomposés que très difficilement et très lentement, et ne peuvent souvent même pas être décomposés complètement par le gaz chlore, on se sert, pour les décomposer, d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse: cela vaut mieux que d'employer l'eau régale ou l'acide nitrique. Le minéral, préalablement réduit en poudre, est introduit dans un matras et traité par l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse; avec l'aide d'une faible chaleur, il se dissout, et la dissolution est ordinairement si complète qu'il ne se sépare pas de soufre. Fréquemment, il reste un faible résidu insoluble qui est formé de quartz ou d'une autre espèce de gangue. On étend d'eau; on précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum; on sépare l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu, et on évapore jusqu'à un faible volume la liqueur à une température modérée. On réduit dans cette liqueur, au moyen de l'acide sulfureux, l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux, et on le précipite, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, à l'état de sulfure d'arsenic. Ce dernier contient ordinairement de très petites quantités d'antimoine et de bismuth. (Dans le

nickel antimonio-sulfuré, *Nickelspiesglanzerz*, l'arsenic est remplacé partiellement et même quelquefois complètement par l'antimoine). On le sépare du filtre à un état de demi-siccité, et on le traite dans un ballon par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, afin d'en effectuer l'oxydation; on traite à part le filtre de la même manière. Lorsqu'il reste un peu de soufre qui ne s'est pas dissous, on le recueille avec les résidus du filtre sur un petit filtre; on le dessèche sur le filtre, et on le calcine dans un creuset d'argent avec six à huit parties d'un mélange de carbonate et de nitrate alcalins jusqu'à ce que la masse soit devenue complètement blanche. On dissout cette masse dans l'eau, et on ajoute la dissolution à la liqueur filtrée oxydée; on mélange ensuite la liqueur totale avec une quantité d'acide tartrique assez grande pour qu'un excès d'ammoniaque ne produise plus aucun trouble; on y précipite alors l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien. La liqueur, que l'on en sépare par filtration, est ensuite rendue acide au moyen de l'acide chlorhydrique, et traitée par le gaz hydrogène sulfuré; il se produit ordinairement ainsi un léger précipité brunâtre de sulfure d'antimoine et de sulfure de bismuth que l'on recueille sur un filtre et que l'on traite par le sulfure d'ammonium. Le sulfure de bismuth reste insoluble, et on peut, ou le réduire par la fusion avec du cyanure de potassium, ou bien, après avoir traité par l'acide nitrique, le transformer en chlorure basique de bismuth; on peut séparer en même temps le cuivre, qui existe quelquefois en très petite quantité dans les combinaisons de cette espèce. Le sulfure d'antimoine, dissous dans le sulfure d'ammonium, est précipité de cette dissolution par la sursaturation au moyen de l'acide sulfurique très étendu; on le sépare ensuite de la grande quantité de soufre avec lequel il est mélangé, et on le réduit de préférence à l'état métallique en le traitant par le gaz hydrogène.—La liqueur, séparée du sulfure d'arsenic, contient les oxydes du fer, du nickel ou du cobalt que l'on peut séparer les uns des autres par les méthodes qui ont été indiquées précédemment.

Quelques sulfures, mais en petit nombre seulement, sont réduits à l'état métallique lorsqu'on les calcine dans une atmosphère de gaz hydrogène. On peut donc déterminer la composition de ces sulfures en les calcinant dans un appareil comme celui qui est représenté page 105; il se dégage du gaz hydrogène sulfuré, et les métaux restent comme résidu à l'état pur. On peut, lorsqu'on veut déterminer le soufre, calciner le sulfure dans une boule de verre à laquelle on a soudé des tubes de verre (comme dans la fig. 10, représentée page 570), et faire passer le gaz hydrogène sulfuré d'une manière analogue à ce qui a été expliqué page 644, dans des récipients qui contiennent des dissolutions de chlorure de cuivre. Parmi les sulfures que l'on rencontre le plus fréquemment, il n'y a que le sulfure d'antimoine et le sulfure d'argent qui puissent être réduits complètement à l'état métallique à une température à laquelle le verre ne soit pas encore attaqué; la décomposition du sulfure de bismuth au moyen du gaz hydrogène, par la même méthode, est plus difficile. La combinaison du sulfure

d'antimoine et du sulfure d'argent que l'on rencontre dans la nature, et qui est connue sous le nom d'argent rouge antimonié (*dunkles Rothgültigerz*), peut donc être transformée de cette manière en un alliage d'antimoine et d'argent. On peut alors déterminer la quantité des deux métaux, et compter pour du soufre la différence entre la quantité de la combinaison que l'on a employée et la quantité des deux métaux que l'on a obtenue, lorsqu'on ne veut pas la déduire de la quantité de gaz hydrogène sulfuré qui se dégage; on ne peut cependant effectuer ainsi la détermination du soufre que lorsque la combinaison ne contient pas la plus petite trace de sulfure d'arsenic : en effet, dans ce cas, il se dégage, en même temps que le soufre, de l'arsenic.

Séparation des sulfures et des sélénures.

Le mieux, dans la plupart des cas, est de décomposer les combinaisons de ce genre par le gaz chlore, conformément à la méthode qui a été décrite page 645. En même temps que le chlorure de soufre, il distille du chlorure de selenium. Si le chlore passe lentement et si l'on chauffe fortement, il distille du chlorure de selenium liquide; si, au contraire, on chauffe faiblement la substance et si le courant de gaz est abondant, on obtient du chlorure de selenium solide. Lorsqu'on a chassé jusque dans le récipient les matières qui se sont volatilisées, on continue à faire passer du gaz chlore jusqu'à ce que tout soit dissous, à l'exception peut-être d'une très petite quantité de soufre et jusqu'à ce que le selenium soit complètement transformé en acide sélénique. Le selenium se dissout toujours complètement bien avant le soufre. On étend la dissolution d'une grande quantité d'eau, et on sépare par décantation la liqueur du soufre qui ne s'est pas dissous; on verse ensuite sur ce soufre de l'eau que l'on a additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, avec laquelle on le laisse en contact, en agitant fréquemment jusqu'à ce qu'il soit complètement durci. — Dans la dissolution, on sépare l'acide sélénique de l'acide sulfurique par les méthodes qui seront indiquées plus loin, lorsqu'il sera question de la séparation de ces deux acides.

Dosage du soufre dans les combinaisons des sulfures métalliques avec les oxydes métalliques.

Si une combinaison à analyser est formée de la combinaison du sulfure et de l'oxyde du même métal, l'analyse est facile lorsque le sulfure et l'oxyde peuvent être réduits à l'état métallique par la calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène. Mais parmi tous les sulfures qui se combinent avec les oxydes du même métal, il n'y a que le sulfure d'antimoine qui soit dans ce cas. On introduit les combinaisons du sulfure d'antimoine et de l'oxyde d'antimoine dans une boule de verre pour en opérer la décomposition au moyen du gaz hydrogène. Le gaz hydrogène sulfuré qui se produit, se dégage, tandis que l'eau qui s'est produite aux dépens de

L'oxygène de l'oxyde d'antimoine, peut être recueillie au moyen d'un petit tube que l'on a pesé d'avance, et qui est rempli de chlorure de calcium; on détermine ainsi le poids de cette eau. On peut, pour cette opération, se servir de l'appareil représenté dans la figure 14, ci-jointe. On introduit la substance à analyser dans la boule *a*; l'un des tubes qui sont soudés à cette boule est légèrement étiré en *b*, afin qu'il soit plus étroit et que l'on puisse facilement le fondre en cet endroit; il est en outre étiré à son extrémité

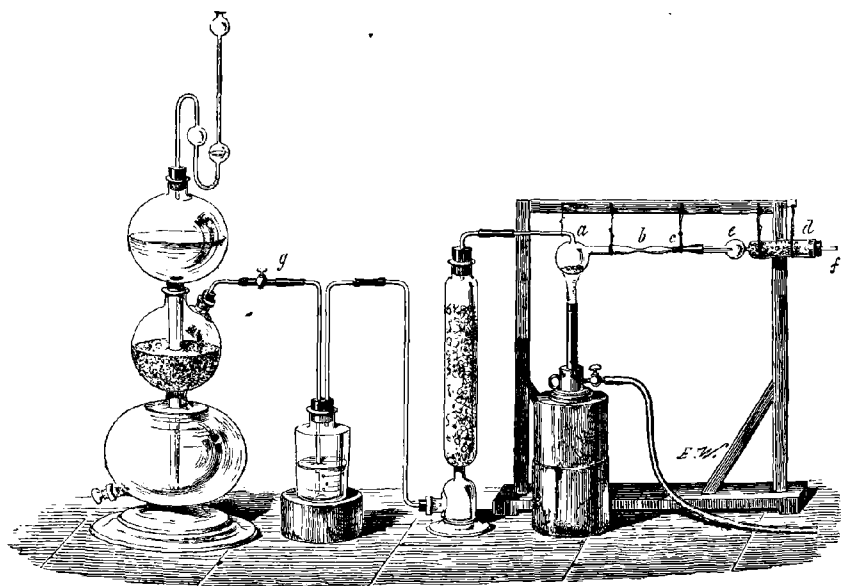


Fig. 14.

en un tube mince qui se rend dans la boule *e* du tube à chlorure de calcium *d*. Au moyen du tube de caoutchouc *c*, le tube à chlorure de calcium *d* est relié au tube *a e*. La boule *a* est mise en communication avec un appareil qui puisse produire un dégagement de gaz hydrogène; le gaz qui se dégage, est desséché d'abord au moyen de l'acide sulfurique concentré, et ensuite au moyen du chlorure de calcium.

Lorsque l'appareil est plein de gaz hydrogène, on chauffe la boule d'abord modérément, et on élève ensuite peu à peu la température. Il se produit du gaz hydrogène sulfuré qui se dégage avec l'excès de gaz hydrogène, et l'eau dont une partie se condense dans la boule *e* du tube à chlorure de calcium *d*, et dont l'autre partie est absorbée complètement par le chlorure de calcium de ce tube. Il est indispensable que le chlorure de calcium ne contienne aucune trace de chaux qui pourrait absorber une trace de gaz hydrogène sulfuré. Lorsque, entre *a* et *b*, il se dépose de l'eau sous forme de gouttelettes liquides, on la chasse jusqu'en *c* au moyen d'une petite lampe. L'expérience est terminée lorsqu'on ne peut plus

découvrir aucun dégagement de gaz hydrogène sulfuré à l'odeur de ce gaz, ou mieux à la coloration que prendrait un papier imprégné d'acétate de plomb que l'on place en *f* à l'orifice du tube à chlorure de calcium. Le papier imprégné d'acétate de plomb brunit encore, même lorsque le nez ne peut plus découvrir aucune trace de gaz hydrogène sulfuré. On laisse alors refroidir la boule *a*, en continuant toujours à faire passer dans l'appareil un courant de gaz hydrogène. Après le refroidissement, on enlève l'appareil à gaz hydrogène, et on remplace ce gaz par de l'air atmosphérique bien sec. Il reste à l'extrémité du tube de verre *ae* en *e* une goutte d'eau condensée. On fond le tube au moyen de la flamme d'une petite lampe en *b*, et on détermine le poids du tube à chlorure de calcium que l'on avait pesé exactement avant l'expérience, en ayant soin d'y joindre la partie *be* du tube de verre *ae*. On nettoie ensuite la partie *be* et on la pèse. On obtient ainsi le poids de l'eau qui s'est produite, et, par suite, la proportion d'oxygène de la combinaison antimoniée. Si on détermine le poids de la boule de verre *a* que l'on avait également eu soin de peser avant l'expérience, après y avoir introduit la substance antimoniée à analyser, en y joignant la portion *be*, on obtient par différence la somme des quantités d'oxygène et de soufre contenues dans la combinaison, et par conséquent celle du soufre; on détermine, d'autre part, la quantité d'antimoine métallique qui reste dans la boule, et que l'on doit avoir soin, pendant l'expérience, de ne pas chauffer trop fortement pour qu'il ne se volatilise pas de trace d'antimoine.

On peut du reste, dans cette expérience, déterminer directement la quantité du soufre en adaptant en *f* deux récipients pleins de dissolution de bichlorure de cuivre, comme ceux qui sont représentés fig. 12, p. 641. On déduit la quantité de soufre que contenait la combinaison antimoniée, de la quantité de sulfure de cuivre qui s'est produite, par l'action du gaz hydrogène sulfuré, sur la dissolution de bichlorure de cuivre.

On doit observer ici que, dans la décomposition des combinaisons de l'oxyde et du sulfure d'antimoine au moyen du gaz hydrogène, il ne se volatilise pas d'oxyde d'antimoine par l'action de la chaleur sur la boule de verre *a*, ce que l'on doit d'autant plus faire remarquer qu'il n'est pas possible de réduire au moyen du gaz hydrogène, dans l'appareil indiqué, les combinaisons oxygénées de l'antimoine, tant l'oxyde d'antimoine que l'acide antimonique et l'antimoniate d'oxyde d'antimoine, sans qu'il se volatilise de l'oxyde d'antimoine.

Cette méthode est non-seulement la meilleure pour déterminer la proportion d'oxygène contenue dans les combinaisons antimoniées dont il est ici question, mais elle est en général la plus sûre pour s'assurer si un sulfure d'antimoine contient de l'oxyde d'antimoine, dont on peut reconnaître immédiatement la présence à la production d'eau qui a lieu. On a proposé de séparer l'oxyde d'antimoine du sulfure d'antimoine au moyen d'un acide faible ou d'un sel acide, comme le tartre par exemple. Mais c'est seulement lorsqu'il a été récemment préparé et qu'il est encore humide

que l'oxyde d'antimoine se dissout plus facilement que le sulfure d'antimoine, par l'ébullition avec du tartre et de l'eau. Si l'oxyde est à l'état sec, ou s'il a été fondu avec du sulfure d'antimoine, et si la combinaison est à un état de très grande division, le sulfure d'antimoine est décomposé en partie, avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré, plus facilement que l'oxyde d'antimoine.

Pour analyser des combinaisons de sulfures et d'oxydes dans lesquelles ces sulfures et ces oxydes ne peuvent pas être réduits par le gaz hydrogène, on doit opérer de la même manière que pour analyser les sulfures lorsqu'ils sont seuls. On fait digérer un poids déterminé de la combinaison avec de l'acide nitrique, de l'eau régale ou du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique et on détermine la quantité du soufre ainsi que celle de l'acide sulfurique produit : on détermine ensuite la quantité de l'oxyde métallique dont une portion existait déjà dans la combinaison et dont une autre portion a pris naissance par l'action de l'acide nitrique, et on en déduit facilement la quantité de sulfure et la quantité d'oxyde que contenait la combinaison.

Plusieurs oxydes qui sont facilement réduits à l'état métallique lorsqu'on les calcine dans une atmosphère de gaz hydrogène, perdent cette propriété en se combinant avec des sulfures qui ne sont pas décomposés par le gaz hydrogène à une température élevée. Les combinaisons de ces oxydes avec les sulfures indiqués ne sont donc pas décomposées par la calcination dans un courant de gaz hydrogène.

DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE.

La marche que l'on doit suivre dans l'analyse des combinaisons de l'acide sulfurique, nous est déjà indiquée en partie par tout ce que nous avons dit dans ce qui précède. Lorsque la combinaison de l'acide sulfurique dont on doit faire l'analyse est soluble, on la dissout dans l'eau ; on ajoute un peu d'acide chlorhydrique à la dissolution et on précipite l'acide sulfurique au moyen de la dissolution d'un sel de baryte. On doit, dans la plupart des cas, employer de préférence une dissolution de chlorure de baryum : en effet, le chlorure de baryum et peut-être aussi l'acétate de baryte sont les seuls qui, lorsqu'on en ajoute un excès à une dissolution dans laquelle on veut précipiter l'acide sulfurique, puissent être complètement séparés du sulfate de baryte par des lavages. On a déjà indiqué précédemment, page 619, que la présence de l'acide nitrique ou bien l'emploi du nitrate de baryte présente le grand inconvénient qu'il se précipite avec le sulfate de baryte une petite quantité de nitrate de baryte que l'on ne peut pas en séparer complètement ou que l'on ne peut du moins séparer complètement que par un lavage très prolongé avec de l'eau chaude. Dans les analyses dont les résultats doivent être tant soit peu exacts, il est donc nécessaire, ainsi que cela a déjà été expliqué en plusieurs endroits et notamment page 619, de traiter par l'acide chlorhydrique

le sulfate de baryte, après l'avoir calciné avec une petite quantité de carbonate d'ammoniaque. On peut alors, dans la dissolution acide filtrée, précipiter au moyen de l'acide sulfurique la baryte dissoute et déduire de cette petite quantité de sulfate de baryte la quantité équivalente de carbonate de baryte qui était contenue dans le sulfate de baryte calciné, ou bien, après avoir traité par l'acide chlorhydrique le sulfate de baryte calciné (ce que l'on peut faire dans le creuset de platine même dans lequel la calcination a été opérée), on détermine le poids du sulfate de baryte ainsi purifié qui n'a pas besoin alors d'être pesé avant sa purification.

Ce n'est du reste pas seulement la présence de l'acide nitrique, mais aussi la présence de tous les acides qui forment avec la baryte, tant des sels insolubles que des sels peu solubles, même lorsque ces sels se dissolvent facilement dans l'acide chlorhydrique ou dans les autres acides, qui rendent difficile la détermination exacte de l'acide sulfurique dans une dissolution. Parmi ces acides, viennent notamment se ranger l'acide oxalique, l'acide tartrique et les autres acides organiques. On expliquera plus tard comment l'acide phosphorique se comporte dans les mêmes circonstances. Le sulfate de baryte dont la précipitation a eu lieu dans une liqueur qui contient les acides indiqués, retient une quantité de sels de baryte étrangers d'autant plus grande qu'on a laissé reposer le tout pendant plus longtemps après la précipitation de l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum. Dans tous les cas, on doit alors, après avoir calciné le sulfate de baryte (ce qui, dans ce cas, peut avoir lieu sans ajouter du carbonate d'ammoniaque), le séparer du carbonate de baryte au moyen de l'acide chlorhydrique étendu.

Après la précipitation du sulfate de baryte au moyen du chlorure de baryum, on sépare ordinairement l'excès de baryte. On effectue, dans la plupart des cas, cette séparation au moyen de l'acide sulfurique étendu. Ce sulfate de baryte dont la précipitation a eu lieu dans une liqueur qui contient un excès d'acide sulfurique, est toujours facile à laver complètement, bien que la liqueur dans laquelle sa précipitation a eu lieu, contienne de grandes quantités d'acide nitrique, d'acide oxalique, d'acide tartrique, d'acide phosphorique ou d'autres acides.

Si la combinaison sulfurique à analyser est insoluble dans l'eau, ainsi que cela se présente pour plusieurs sulfates basiques, on essaye de la dissoudre dans l'acide chlorhydrique, et c'est seulement lorsque cela n'est pas possible, qu'on la dissout dans l'acide nitrique : on ajoute ensuite à la dissolution préalablement étendue d'eau une dissolution d'un sel de baryte.

La combinaison sulfurique à analyser peut en outre être insoluble ou du moins très peu soluble dans les acides. Les combinaisons sulfuriques insolubles ou peu solubles dans les acides sont les combinaisons de l'acide sulfurique avec la baryte, la strontiane, la chaux, l'oxyde de plomb et l'oxyde de mercure. Pour leur analyse, on doit suivre une marche différente de celle qui vient d'être indiquée.

On a déjà expliqué avec détail dans ce qui précède comment on effectue la décomposition de ces sulfates. On emploie pour cela les dissolutions des carbonates alcalins : les combinaisons sulfuriques qui ne sont pas complètement insolubles, sont du reste plus facilement et plus complètement décomposées que le sulfate de baryte qui est tout à fait insoluble. Les combinaisons de l'acide sulfurique avec la strontiane, la chaux, l'oxyde de plomb et le protoxyde de mercure sont décomposées même à la température ordinaire par les dissolutions des carbonates alcalins, lorsqu'on les fait digérer à l'état pulvérulent avec ces dissolutions, en ayant soin d'agiter fréquemment. Mais plus les combinaisons sulfuriques sont difficilement solubles, plus la digestion doit être prolongée pour que la décomposition soit complète. On doit, par suite, faire digérer le sulfate de strontiane et le sulfate de plomb avec les dissolutions des carbonates alcalins plus longtemps que le sulfate de chaux et le sulfate de protoxyde de mercure. Pour les premiers, un contact de douze à vingt-quatre heures est nécessaire, tandis que, pour les deux autres, six à huit heures suffisent, pourvu que l'on ait soin, pendant ce temps, de bien agiter et de bien secouer le tout (page 38).

Pour opérer ainsi la décomposition de ces sulfates insolubles par les carbonates alcalins, on doit choisir de préférence la dissolution de carbonate de potasse, de carbonate d'ammoniaque ou de bicarbonate de potasse ; mais on ne doit pas employer la dissolution de carbonate de soude. Pour effectuer la décomposition du sulfate de plomb, on ne doit employer que le sesquicarbonate d'ammoniaque ou le bicarbonate de potasse, parce que les carbonates alcalins neutres peuvent dissoudre des traces d'oxyde de plomb.

Lorsqu'on opère la décomposition de ces combinaisons par les dissolutions des carbonates alcalins à une température élevée, la décomposition est complète en un espace de temps incomparablement plus court et on peut alors séparer immédiatement du carbonate insoluble par filtration la dissolution qui contient le sulfate alcalin qui s'est produit et l'excès de carbonate alcalin. Si l'on opère à une température élevée, on ne doit pas employer le carbonate d'ammoniaque pour effectuer la décomposition, parce que ce carbonate est alors sans action : on ne doit pas non plus employer le bicarbonate de potasse.

La décomposition du sulfate de plomb ne doit être opérée qu'à la température ordinaire : en effet, on ne peut employer pour sa décomposition que les bicarbonates alcalins ou le sesquicarbonate d'ammoniaque. Le sulfate de baryte, au contraire, n'est pas décomposé par les carbonates alcalins à la température ordinaire (page 24) et n'est décomposé que partiellement à une température élevée (c'est du reste sur cette propriété que s'appuie la séparation de la baryte et des autres oxydes alcalino-terreux). Mais si, après avoir fait bouillir le tout, on décante la liqueur pour la séparer du résidu insoluble, si on verse sur le résidu insoluble une nouvelle quantité de dissolution de carbonate de potasse et si on répète de nouveau cette

opération, on arrive ainsi à décomposer complètement le sulfate de baryte (page 24).

Dans tous les cas, la combinaison insoluble de l'acide carbonique avec les oxydes alcalino-terreux, l'oxyde de plomb et le protoxyde de mercure (ce dernier est transformé partiellement en mercure et en bioxyde de mercure par l'action du carbonate alcalin) est séparée par filtration, puis lavée. Le lavage doit être continué jusqu'à ce que l'eau de lavage, additionnée d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, ne donne plus le moindre trouble par l'action du chlorure de baryum. Le lavage doit être effectué avec de l'eau à la température ordinaire, lorsque la décomposition de la combinaison par les carbonates alcalins a été opérée à la température ordinaire; mais on peut, pour ce lavage, employer de l'eau chaude lorsque la décomposition a été opérée à la température de l'ébullition. Lorsque le sulfate alcalin et l'excès de carbonate alcalin ont été presque entièrement séparés, on emploie, pour finir le lavage, surtout lorsque c'est du carbonate de baryte dont on doit effectuer le lavage, une dissolution de carbonate d'ammoniaque à laquelle on a ajouté une petite quantité d'ammoniaque libre, parce que, dans une dissolution de ce genre, le carbonate de baryte est plus insoluble que dans l'eau pure (page 25). Pour ce lavage, la dissolution de carbonate d'ammoniaque doit être employée à la température ordinaire et ne doit pas être chauffée. On calcine faiblement les carbonates ainsi lavés, ou on les dessèche seulement à 100 degrés, ou bien on en sépare entièrement par calcination l'acide carbonique comme pour le carbonate de chaux (page 23), ou pour le carbonate de plomb (page 220). Lorsque la décomposition a été complètement opérée, les carbonates alcalino-terreux qui restent comme résidu, se dissolvent entièrement dans l'acide chlorhydrique, et le carbonate de plomb se dissout complètement dans l'acide nitrique. Lorsqu'il existe plusieurs bases dans la dissolution, on en effectue la séparation par les méthodes qui ont été indiquées dans ce qui précède. Le poids du carbonate de protoxyde de mercure ne peut pas être déterminé avec exactitude, parce qu'il est presque entièrement décomposé, même lorsque la décomposition et le lavage ont été opérés à la température ordinaire.

La liqueur que l'on a séparée des carbonates, ainsi que les petites quantités d'eau de lavage essayée, sont sursaturées avec précaution par l'acide chlorhydrique; on y précipite ensuite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum. Le sulfate de baryte, dont on déduit l'acide sulfurique, est, dans ce cas, facile à laver. Mais si, pour la décomposition de la combinaison sulfurique, on s'est servi de carbonate de soude, le lavage du sulfate de baryte est plus difficile à opérer: en effet, l'eau de lavage présente alors de la tendance à entraîner du sulfate de baryte et à passer laiteuse au travers du filtre; on doit donc éviter, dans ces décompositions, l'emploi du carbonate de soude.

Très fréquemment, on ne décompose pas ainsi les combinaisons insolubles ou peu solubles de l'acide sulfurique au moyen des dissolutions des car-

bonates alcalins ; mais on les décompose par la fusion avec les carbonates alcalins préalablement desséchés, notamment lorsque la combinaison sulfurique contient de la baryte, ou bien est composée en très grande partie de baryte. Ce dernier mode d'opérer ne présente cependant aucun avantage notable sur la décomposition du sulfate de baryte, par voie humide, telle que nous l'avons indiquée antérieurement.

Pour décomposer le sulfate de baryte par la fusion avec le carbonate de potasse (le carbonate de soude est moins convenable par les motifs qui viennent d'être indiqués), on ne doit pas employer une trop petite quantité de ce sel, lorsqu'on veut que la décomposition soit complète. Pour décomposer, par fusion, un atome en poids de sulfate de baryte, on doit employer six à sept atomes en poids de carbonate de potasse, par conséquent environ quatre à cinq fois autant que de sulfate de baryte. On fait fondre dans un creuset de platine le mélange dont la fusion est facile à opérer ; la masse fondue se dissout et peut être détachée très facilement du creuset. Lorsqu'on la traite par l'eau, elle s'y désagrège rapidement, et le résidu insoluble peut être très facilement lavé, même avec de l'eau à la température ordinaire : lorsque le lavage est presque complètement effectué, on emploie, pour le terminer, une dissolution étendue de carbonate d'ammoniaque que l'on a additionnée d'une petite quantité d'ammoniaque libre. Pour tout le reste, on opère comme pour la décomposition par voie humide. Après que le carbonate de baryte a été bien lavé, on le traite par l'acide chlorhydrique, dans lequel il se dissout complètement. Si on veut effectuer la décomposition au moyen du carbonate de soude, il est nécessaire d'employer, pour opérer la décomposition complète du sulfate de baryte, un poids atomique plus considérable de ce sel, huit à neuf atomes en poids, ce qui correspond aussi à quatre fois autant de carbonate alcalin que de sulfate de baryte.

Le seul avantage de la décomposition par voie sèche, est que l'on emploie une quantité moindre de carbonate alcalin. D'autre part, la méthode par voie humide conduit plus rapidement au résultat. Du reste, on n'emploie la décomposition par voie sèche que pour la décomposition du sulfate de baryte et des combinaisons qui en contiennent : les autres sulfates peu solubles peuvent être très facilement décomposés par voie humide, par un seul traitement au moyen d'une dissolution de carbonate alcalin, en sorte que l'on peut se passer entièrement de faire fondre la substance avec un carbonate alcalin, ce qui exigerait beaucoup plus de temps. Les difficultés que présente la détermination exacte de l'acide sulfurique dans ces combinaisons par la méthode de la fusion, sont plus grandes lorsque la combinaison sulfurique à analyser contient de l'oxyde de plomb : si, après la fusion de la combinaison avec un carbonate alcalin, on traite par l'eau, une petite quantité de l'oxyde de plomb se dissout. Pour déterminer l'acide sulfurique dans la dissolution alcaline, on doit la sursaturer par l'acide nitrique et précipiter l'acide sulfurique au moyen d'une dissolution de nitrate de baryte. Le sulfate de baryte doit ensuite être séparé, par la

méthode indiquée, page 619, du nitrate de baryte qu'il peut contenir : à la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfate de baryte, on ajoute alors une petite quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré qui précipite à l'état de sulfure de plomb les traces d'oxyde de plomb dissous. On pourrait aussi faire passer dans la dissolution de carbonate alcalin de l'acide carbonique jusqu'à ce qu'il se produise du bicarbonate alcalin qui précipite la petite quantité de carbonate de plomb dissoute. Pour le résidu insoluble que laisse, après son traitement par l'eau, la masse calcinée, il est formé d'oxyde de plomb. Lorsqu'il est pur, on le calcine dans un petit creuset de porcelaine et on en détermine le poids : ou bien, lorsqu'il contient d'autres parties constituantes, du sesquioxyde de fer par exemple, on le dissout dans l'acide nitrique, puis on le sépare des matières étrangères qu'il contient, de la manière qui a été indiquée précédemment.

Le sulfate de plomb peut encore être décomposé par la calcination avec une petite quantité de soufre dans un courant de gaz hydrogène (on se sert pour cette décomposition de l'appareil représenté page 105). Il se transforme ainsi entièrement en sulfure de plomb PbS (page 225). On peut, de cette manière, s'assurer de la pureté du sulfate de plomb et reconnaître facilement s'il est mélangé d'autres substances insolubles.

Par la fusion des sulfates tant solubles qu'insolubles, avec du cyanure de potassium dans un creuset de porcelaine, l'acide sulfurique de ces sulfates n'est pas modifié lorsque la substance n'a été maintenue en fusion que pendant très peu de temps : par une fusion plus prolongée, il se produit une petite quantité de rhodanure de potassium ; mais il n'est pas possible de transformer la totalité de l'acide sulfurique en rhodan. A une température très élevée, il se produit, outre le rhodanure de potassium, de l'hyposulfite de potasse. Mais lors même que l'on pourrait transformer la totalité de l'acide sulfurique en acide rhodanhydrique, il ne serait pas possible, par les motifs qui ont été indiqués page 627, d'y déterminer la quantité du soufre autrement que par l'oxydation au moyen du gaz chlore.

SÉPARATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Séparation de l'acide sulfurique libre et de l'acide sulfurique en combinaison avec des bases fortes.

Il arrive fréquemment que, dans une dissolution, l'acide sulfurique existe, non-seulement à l'état de combinaison avec une base forte, mais aussi à l'état de combinaison avec l'eau (ou avec une autre base très faible) et que l'on doit les séparer l'un de l'autre. On opère cette séparation en ajoutant à la dissolution un excès de carbonate de baryte que l'on a préalablement agité avec de l'eau, de manière à en former un liquide laiteux. L'acide sulfurique libre (ou celui qui est combiné avec une base très faible) se combine alors seul avec la baryte, tandis que l'acide sulfurique qui était combiné avec une base forte, n'est pas transformé par

le carbonate de baryte en sulfate de baryte, mais reste au contraire dissous. Après avoir laissé le tout en contact pendant quelque temps à la température ordinaire, en ayant soin d'agiter fréquemment, on filtre et on lave le résidu insoluble avec de l'eau à la température ordinaire. Si on le traite par l'acide chlorhydrique étendu, l'excès de carbonate de baryte se dissout, tandis qu'il reste comme résidu insoluble du sulfate de baryte qui contient la totalité de l'acide sulfurique qui existait dans la dissolution à l'état d'acide sulfurique libre. — Dans la dissolution filtrée, on détermine la quantité d'acide sulfurique, qui était combinée avec des bases fortes, en y ajoutant un peu d'acide chlorhydrique et en précipitant, au moyen du chlorure de baryum, l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

Il y a encore ici une circonstance particulière dont on doit tenir compte. Si l'acide sulfurique se trouve à l'état libre dans une dissolution qui contient des sulfates alcalins (sulfate de potasse et de soude), l'acide sulfurique libre, contenu dans une pareille dissolution, est bien précipité par le carbonate de baryte : mais si on le laisse pendant quelque temps en contact avec la liqueur, même à la température ordinaire, il pourrait, par l'action du sulfate alcalin sur le carbonate de baryte, se produire une petite quantité de sulfate de baryte et de carbonate alcalin : l'expérience donnerait, par suite, une quantité d'acide sulfurique plus grande que celle qui existait réellement dans la dissolution (ANALYSE QUALITATIVE, page 22). Pour empêcher qu'il en soit ainsi, on doit, après avoir ajouté à la dissolution l'excès de carbonate de baryte, additionner, au bout de quelque temps, le tout d'une petite quantité de dissolution de carbonate alcalin qui empêche le sulfate alcalin de décomposer le carbonate de baryte et qui ne décompose pas le sulfate de baryte à la température ordinaire.

Dans ces analyses, on pourrait, au lieu de carbonate de baryte, employer du carbonate de chaux qui présente l'avantage qu'il n'est pas décomposé par une dissolution de sulfate alcalin (ANALYSE QUALITATIVE, page 33). Mais comme le sulfate de chaux n'est pas insoluble dans l'eau, sa précipitation complète et sa séparation du sulfate alcalin présente des difficultés : on devrait alors avoir recours à de l'alcool qui précipite complètement le sulfate de chaux, mais ne précipite pas le sulfate alcalin.

Si l'acide sulfurique libre se trouve en présence du sulfate d'ammoniaque et si l'on veut opérer leur séparation, on peut sans hésiter employer pour cette séparation le carbonate de baryte : en effet, la dissolution de sulfate d'ammoniaque est à la température ordinaire sans action sur le carbonate de baryte.

Séparation des sulfates et des sulfures.

Comme la plupart des sulfures solubles dans l'eau, comme le sulfure de potassium et le sulfure de sodium, sont solubles dans l'alcool concentré, tandis que la plupart des sulfates y sont insolubles, on peut, dans un très

grand nombre de cas, opérer leur séparation au moyen de l'alcool, lorsque la combinaison peut être analysée à l'état solide. C'est ce qui se présente pour les combinaisons des sulfates alcalins avec les sulfures correspondants, combinaisons que l'on obtient par la fusion des carbonates alcalins avec du soufre. On fait digérer la masse fondue avec de l'alcool concentré dans un flacon qui puisse être fermé hermétiquement avec un bouchon de verre rodé à l'émeri : on lave avec de l'alcool le sulfate qui est resté insoluble ; on le dessèche, on le calcine, puis on en détermine le poids. Si la combinaison contient en outre du carbonate alcalin non décomposé, ce carbonate reste avec le sulfate alcalin dans le résidu insoluble dans l'alcool. — Dans la dissolution alcoolique du sulfure, on pourrait déterminer la quantité du soufre en y ajoutant un excès d'une dissolution alcoolique d'un sel métallique dont le métal forme avec le soufre un sulfure insoluble. On pourrait employer pour cela une dissolution alcoolique de bichlorure de cuivre. Le sulfure dissous doit être placé dans un flacon qui puisse être bien fermé avec un bouchon de verre, et la précipitation doit également y être opérée afin de se préserver autant que possible de l'action de l'air atmosphérique. On doit, sans laver le sulfure de cuivre obtenu, oxyder ce sulfure au moyen de l'acide nitrique fumant ou bien au moyen du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique ; de la quantité d'acide sulfurique ainsi obtenu que l'on doit précipiter au moyen d'une dissolution de chlorure de baryum, on déduit la quantité du sulfure. Il faut cependant observer que la précipitation d'un sulfure dans une liqueur alcoolique présente toujours un certain degré de difficultés et que la séparation du sulfate alcalin au moyen de l'alcool n'est pas absolument complète. — Au lieu de déterminer dans la dissolution du sulfure la quantité du soufre, on pourrait encore déterminer la quantité de métal alcalin.

Au lieu d'une dissolution de bichlorure de cuivre, il est plus convenable d'employer une dissolution de nitrate d'argent avec addition d'ammoniaque. Lorsqu'on emploie ce sel, il n'est pas nécessaire de séparer au moyen de l'alcool le sulfate alcalin du sulfure ; on ajoute au contraire immédiatement la dissolution ammoniacale du sel d'argent à la dissolution aqueuse de la combinaison à analyser. Le sulfure d'argent qui se sépare, peut être lavé avec de l'eau. On doit du reste déterminer par l'analyse la quantité de soufre qu'il contient : en effet, lorsque le sulfure alcalin est d'un degré de sulfuration plus élevé, le sulfure précipité est mélangé avec du soufre. On doit donc recueillir le sulfure d'argent sur un filtre pesé d'avance : on le dessèche à 100 degrés, on l'oxyde au moyen de l'acide nitrique pur (page 273), puis on détermine la quantité du soufre et celle de l'acide sulfurique obtenues. Lorsqu'on oxyde le soufre au moyen de l'acide nitrique concentré assez complètement pour que tout le soufre se soit dissous et se soit transformé en acide sulfurique, on n'a pas besoin de recueillir le sulfure d'argent sur un filtre pesé d'avance, ni de dessécher à 100 degrés. — Le soufre contenu dans le sulfure d'argent peut être déterminé plus facilement en calcinant ce sulfure dans un courant de

gaz hydrogène après l'avoir desséché à 100 degrés (page 273). On obtient ainsi de l'argent métallique et on détermine la quantité de soufre par la perte. — Dans la liqueur séparée du sulfure d'argent, on précipite l'excès d'oxyde d'argent par la sursaturation au moyen de l'acide chlorhydrique, puis on précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum. — On emploie, dans les analyses de cette espèce, une dissolution ammoniacale d'oxyde d'argent, afin d'empêcher qu'il ne se précipite avec le sulfure d'argent du chlorure d'argent dans le cas où la combinaison à analyser contiendrait un chlorure.

La séparation du sulfure de baryum et du sulfate de baryte dans les combinaisons qui les contiennent tous deux ensemble, peut être effectuée simplement au moyen d'eau chaude privée d'air, pourvu que l'on ait soin d'opérer à l'abri du contact de l'air. Cependant comme le sulfure de baryum ne se dissout pas dans l'eau sans se décomposer, mais s'y transforme en sulfhydrate de sulfure de baryum et en hydrate de baryte, on doit continuer le lavage jusqu'à ce que l'on ait dissous complètement aussi ce dernier, en ayant bien soin que l'hydrate de baryte ne se transforme pas en partie en carbonate de baryte. Cependant lorsqu'on a continué le lavage assez longtemps pour que la totalité du sulfure de baryum se soit dissoute, on peut traiter le résidu par une petite quantité d'acide chlorhydrique très étendu, et séparer ainsi du sulfate de baryte la baryte qui ne s'est pas encore dissoute et qui ne peut être séparée au moyen de l'eau que très difficilement et incomplètement, ainsi que le carbonate de baryte qui a pu se produire. — Le sulfure de strontium se comporte à l'égard de l'eau de la même manière et peut être séparé de la même manière du sulfate de strontiane. On doit cependant ne pas oublier que le sulfate de strontiane est un peu soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu.

Si la combinaison qui contient en même temps le sulfure et le sulfate ne peut pas être analysée sous forme solide, mais peut être analysée seulement à l'état de dissolution aqueuse, on ne peut opérer cette analyse qu'au moyen d'une dissolution ammoniacale d'oxyde d'argent.

Si, dans une dissolution de ce genre, on veut déterminer seulement la quantité d'acide sulfurique et non la quantité de soufre du sulfure contenu dans la combinaison à analyser, on ajoute immédiatement à la dissolution de la combinaison à analyser du chlorure de baryum qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. Mais comme la dissolution peut contenir dans quelques cas du carbonate alcalin, il pourrait alors se précipiter avec le sulfate de baryte du carbonate de baryte. Il est par suite toujours bon de décantier la liqueur qui surnage le sulfate de baryte précipité et de traiter ensuite ce dernier par l'acide chlorhydrique. Il n'y a pas d'inconvénient à ce que le sulfate de baryte soit mélangé de soufre : en effet, ce dernier se volatilise par la calcination.

Séparation de l'acide sulfurique et de l'acide sélénieux.

Si l'acide sulfurique et l'acide sélénieux se rencontrent ensemble dans une dissolution, on peut les séparer en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution et en traitant le tout par une dissolution de chlorure de baryum qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, tandis que le sélénite de baryte reste dissous dans l'acide chlorhydrique libre ; on recueille le sulfate de baryte sur un filtre ; on sépare dans la liqueur filtrée l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu, puis on précipite au moyen de l'acide sulfureux l'acide sélénieux à l'état de selenium. — Dans les combinaisons salines des deux acides, on peut déterminer ces deux acides de la même manière.

Le sulfate de baryte ainsi obtenu peut cependant contenir du sélénite de baryte. Il est donc plus convenable de précipiter de la dissolution l'acide sélénieux à l'état de sulfure de selenium au moyen du gaz hydrogène sulfuré, et de précipiter ensuite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum. Si la dissolution est neutre, on la rend acide au moyen de l'acide chlorhydrique.

Dans beaucoup de combinaisons solides, on peut opérer la séparation des deux acides par la fusion avec le cyanure de potassium, en se conformant aux indications qui ont été données pour la séparation du soufre et du selenium (page 637).

Séparation de l'acide sulfurique et de l'acide sélénieux.

La séparation de l'acide sulfurique et de l'acide sélénieux, tant lorsqu'ils sont à l'état de liberté que lorsqu'ils sont à l'état de combinaison saline, peut être opérée en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la dissolution concentrée de la combinaison à analyser et en la faisant chauffer avec précaution jusqu'à ce que l'on ne puisse plus observer aucune odeur de gaz chlore et jusqu'à ce que la totalité de l'acide sélénieux soit transformée en acide sélénieux qui peut être séparé de l'acide sulfurique par la méthode indiquée précédemment : si la combinaison est sous forme solide, on la dissout dans une petite quantité d'eau, puis on traite la dissolution de la même manière.

Dans les combinaisons insolubles de l'acide sélénieux, cet acide ne peut être transformé que très difficilement et incomplètement en acide sélénieux au moyen de l'acide chlorhydrique. On précipitait alors autrefois en même temps les deux acides, l'acide sulfurique et l'acide sélénieux, de leurs dissolutions au moyen d'un sel de baryte, et on employait, dans la plupart des cas, pour séparer les deux sels de baryte, une méthode proposée par *Berzelius*. On calcinait le mélange dans un courant de gaz hydrogène : le séléniure de baryte est ainsi réduit à l'état de séléniure de baryum, et la réaction est si vive, que l'on peut observer un phénomène d'incandescence :

le sulfate de baryte au contraire n'est pas modifié, pourvu que l'on n'élève pas la température jusqu'au rouge intense. La masse ne change même pas d'aspect. Si l'on a calciné le mélange dans un tube à boule, on reconnaît que l'expérience est terminée lorsqu'il ne se produit plus d'eau. Si l'on a exécuté l'expérience dans un appareil comme celui représenté page 178, on doit cesser de chauffer lorsque le poids donné par deux calcinations et deux pesées consécutives reste le même. Il vaut donc mieux, dans ce cas, se servir d'un tube à boule. — On traite ensuite la masse par l'acide chlorhydrique étendu : cet acide dissout le séléniure de baryum avec dégagement de gaz hydrogène sélénié : comme ce gaz est très vénéneux et agit très vivement sur l'organe de l'odorat, on doit opérer la dissolution sous la hotte d'une cheminée d'un bon tirage. Le sulfate de baryte reste insoluble. Ordinairement, l'acide chlorhydrique, qui contient toujours un peu d'air, décompose une petite quantité de gaz hydrogène sélénié, ce qui rend la liqueur d'une couleur rouge pâle : le sulfate de baryte contient par suite une petite quantité de sélénium dont on peut le purifier en le faisant digérer avec de l'eau régale ou simplement en le calcinant. On en détermine ensuite le poids. — Pour contrôler les résultats obtenus, on peut, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfate de baryte, précipiter au moyen de l'acide sulfurique la baryte dissoute, et déduire de la quantité de sulfate de baryte obtenue celle du séléniate de baryte ou de l'acide sélénié.

Mais cette méthode de séparation des deux acides ne peut pas donner des résultats bien exacts, parce qu'il n'est pas possible de précipiter complètement l'acide sélénié à l'état de séléniate de baryte (page 604).

Dans les combinaisons solides, on peut bien opérer la séparation des deux acides par la fusion avec du cyanure de potassium (page 637) et même, dans un grand nombre de cas, au moyen d'un carbonate alcalin (page 638).

Séparation de l'acide sulfurique de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique.

Lorsque l'acide sulfurique et les acides de l'arsenic se rencontrent ensemble à l'état libre ou bien à l'état de combinaison saline et lorsqu'on veut en effectuer la séparation, on ajoute à la dissolution qui les contient de l'acide chlorhydrique, puis une dissolution d'un sel de baryte, en choisissant de préférence le chlorure de baryum. Si les combinaisons salines sont insolubles dans l'eau, on les dissout dans l'acide chlorhydrique, ou bien, dans quelques cas, dans l'acide nitrique ; puis on ajoute à la dissolution acide préalablement étendue d'eau une dissolution d'un sel de baryte. L'acide sulfurique est précipité seul ainsi à l'état de sulfate de baryte : les sels de baryte de l'acide arsénique et de l'acide arsénieux restent au contraire dissous dans l'acide libre. Dans cette dissolution, on sépare l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu, puis on détermine les quantités d'acide arsénique et d'acide arsénieux.

Séparation de l'acide sulfurique de l'acide vanadique et de l'oxyde de vanadium.

L'acide sulfurique peut être séparé de l'acide vanadique par l'action de la chaleur seule, puisqu'il peut ainsi se volatiliser complètement. Mais si on veut déterminer la quantité d'acide sulfurique contenue dans une dissolution dans laquelle il se trouve de l'acide vanadique ou de l'oxyde de vanadium, on peut y arriver au moyen d'une dissolution de chlorure de baryum; cependant, même lorsque la dissolution a été rendue acide au moyen de l'acide chlorhydrique avant que l'on y ait effectué la précipitation, le sulfate de baryte obtenu de cette manière contient encore une petite quantité d'oxyde de vanadium, de sorte que, à l'état humide, il présente une légère teinte bleuâtre et, après sa calcination, une légère teinte jaunâtre. On pèse le sulfate de baryte, puis on le fait fondre avec du bisulfate de potasse qui prend ainsi une coloration jaune. On traite par l'eau la masse fondue, et, après l'avoir complètement lavée, on calcine le sulfate de baryte qui reste comme résidu, puis on détermine son poids. On obtient par différence la petite quantité d'acide vanadique qui s'était d'abord précipitée avec le sulfate de baryte. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfate de baryte obtenu d'abord, on précipite la baryte au moyen de l'acide sulfurique; puis, par l'évaporation de la liqueur et la calcination du résidu de l'évaporation (afin d'en séparer l'acide sulfurique), on obtient l'acide vanadique: à la quantité d'acide vanadique ainsi obtenue, on ajoute la petite quantité de cet acide qui s'était séparée avec le sulfate de baryte. — On a cependant fait observer précédemment, page 504, que l'on ne peut pas bien obtenir par une seule fusion avec le bisulfate de potasse l'acide sulfurique exempt d'acide vanadique. On peut, ainsi qu'on l'a déjà expliqué antérieurement, y arriver par la fusion avec un carbonate alcalin.

Séparation de l'acide sulfurique et de l'acide chromique.

La séparation de l'acide sulfurique et de l'acide chromique, ainsi que celle des sulfates et des chromates, s'opère le mieux de la manière suivante: On dissout la combinaison dans une petite quantité d'eau, et, après avoir ajouté à la dissolution une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, on laisse digérer le tout jusqu'à ce que l'on ne puisse plus observer aucune odeur de chlore; mais comme, dans une dissolution, la totalité de l'acide chromique n'est réduite que difficilement à l'état de sesquioxyde de chrome au moyen de l'acide chlorhydrique, dans la plupart des cas, il vaut mieux faire digérer tout de suite avec de l'acide chlorhydrique concentré la combinaison préalablement réduite en poudre, en continuant la digestion jusqu'à ce que l'acide chromique soit complètement réduit à l'état de sesquioxyde de chrome. On ajoute ensuite de l'eau à la dissolution. On doit alors précipiter en premier lieu au moyen de l'ammoniaque l'oxyde de chrome qui s'est produit, et chauffer jusqu'à ce que l'ammoniaque libre

se soit volatilisée ; puis, dans la liqueur filtrée que l'on doit rendre acide au moyen de l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte au moyen de la dissolution d'un sel de baryte. On doit observer ici qu'il est très difficile de séparer par le lavage l'oxyde de chrome de toute trace d'acide sulfurique. Mais on arrive facilement à ce résultat en dissolvant dans l'acide chlorhydrique l'oxyde de chrome précipité dont le lavage a été presque complètement effectué, et en le précipitant une seconde fois au moyen de l'ammoniaque. — Si, au contraire, on précipite d'abord l'acide sulfurique au moyen de la dissolution d'un sel de baryte et si on précipite ensuite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque, l'analyse exige beaucoup plus de temps, parce que, avant d'opérer la précipitation de l'oxyde de chrome, on doit d'abord séparer l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu. Si l'on n'a pas soin d'en effectuer la séparation, on peut craindre que l'oxyde de chrome précipité ne contienne du carbonate de baryte, ce que l'on peut éviter du moins en partie en faisant, après la précipitation de l'oxyde de chrome par l'ammoniaque, chauffer le tout jusqu'à ce que l'ammoniaque libre se soit volatilisée. On doit, du reste, tenir compte de cette circonstance que, d'après les expériences de *Loewel*, l'acide sulfurique est complètement précipité par le chlorure de baryum de la dissolution de la modification bleue du sulfate de chrome, tandis qu'il n'est pas précipité complètement, mais n'est précipité que partiellement de la modification verte du sulfate de chrome, ce qui vient de ce qu'il se forme une combinaison double de sulfate vert de sesquioxyde de chrome et de chlorure de baryum qui est soluble, mais qui peut être décomposée par une ébullition prolongée.

La transformation de l'acide chromique en sesquioxyde de chrome au moyen de l'acide chlorhydrique s'opère bien plus rapidement, lorsque, après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique à la dissolution, on additionne le tout d'une petite quantité d'alcool et lorsqu'on chauffe ensuite. La réduction s'opère alors même dans des liqueurs étendues, et il n'est pas nécessaire de les concentrer par évaporation. Au lieu de chlore, il se dégage alors du chlorure d'éthyle (ANALYSE QUALITATIVE, page 374). Si l'on a soin de ne pas ajouter un excès d'alcool, on n'a pas à craindre qu'il ne se produise aux dépens de l'alcool du bisulfate d'oxyde d'éthyle (acide sulfovinique), et que, par suite, une partie de l'acide sulfurique ne soit pas précipitée par le sel de baryte. L'emploi de l'alcool doit par suite être recommandé. Toutefois, lorsqu'on a opéré la réduction de l'acide chromique au moyen de l'acide chlorhydrique avec addition d'alcool, on doit, après avoir sursaturé par l'acide chlorhydrique la liqueur dont on a séparé l'oxyde de chrome au moyen de l'ammoniaque et avoir ajouté le chlorure de baryum à cette liqueur, chauffer le tout pendant quelque temps avant de recueillir le sulfate de baryte sur un filtre.

Dans les combinaisons des deux acides indiqués qui sont insolubles dans l'eau et dans les acides, on peut également opérer la séparation par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique et de préférence en ajoutant de l'al-

cool; mais il est nécessaire que ces combinaisons aient été préalablement réduites en poudre très fine, parce que, sans cela, la combinaison sulfurique qui reste insoluble, retiendrait facilement une petite quantité d'acide chromique non décomposé qui la colorerait. Si la combinaison sulfurique n'est pas complètement insoluble dans l'eau, on peut, dans la plupart des cas, séparer complètement au moyen de l'alcool le sulfate du chlorhydrate d'oxyde de chrome. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on chauffe un mélange ou une combinaison de chromate et de sulfate de chaux et de strontiane, après y avoir ajouté de l'acide chlorhydrique et de l'alcool. Après la réduction de l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome, on ajoute encore une quantité d'alcool assez grande pour que le sulfate de chaux ou de strontiane soit complètement précipité. Il reste alors en dissolution du chlorhydrate d'oxyde de chrome, ainsi que du chlorure de calcium ou du chlorure de strontium. Après avoir séparé la plus grande partie de l'alcool par évaporation, on précipite l'oxyde de chrome par l'ammoniaque; on chauffe jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée, puis on précipite au moyen du carbonate d'ammoniaque les oxydes alcalino-terreux.

On peut aussi décomposer complètement les combinaisons peu solubles de l'acide chromique et de l'acide sulfurique au moyen d'une dissolution de carbonate alcalin et même au moyen du carbonate d'ammoniaque en opérant à la température ordinaire, pourvu que l'on ait soin de laisser le tout en contact pendant quelque temps, et d'agiter fréquemment. La décomposition est plus rapide lorsqu'on chauffe; mais on ne doit pas alors employer le carbonate d'ammoniaque. On obtient de cette manière les oxydes alcalino-terreux à l'état de combinaison avec l'acide carbonique, et la dissolution contient du sulfate et du chromate alcalins, et en outre, l'excès de carbonate alcalin. Après avoir sursaturé la dissolution par l'acide chlorhydrique, et avoir chauffé le tout avec une petite quantité d'alcool, on sépare l'oxyde de chrome de l'acide sulfurique de la manière indiquée précédemment.

Un mélange ou une combinaison de sulfate et de chromate de baryte doivent être décomposés de préférence comme le sulfate de baryte seul (page 522), par voie humide, en les faisant bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse. Après l'ébullition, on décante la partie dissoute afin de la séparer de la partie non dissoute, et on fait bouillir de nouveau cette dernière avec une dissolution de carbonate de potasse. Le résidu insoluble est du carbonate de baryte; dans la dissolution, on sépare l'acide chromique de l'acide sulfurique de la manière qui vient d'être indiquée.

Séparation de l'acide sulfurique et de l'acide molybdique.

Comme le molybdate de baryte est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique, on peut opérer la séparation de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte au moyen du chlorure de baryum, après avoir

rendu la dissolution fortement acide en y ajoutant de l'acide chlorhydrique étendu. Dans la dissolution filtrée, on précipite l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfurique ; mais on doit avoir soin d'éviter un grand excès de ce dernier. La liqueur, séparée du sulfate de baryte, est sursaturée par l'ammoniaque, puis évaporée : de la masse évaporée, on sépare l'oxyde de molybdène au moyen du gaz hydrogène (page 491). Mais comme, par la vaporisation du sulfate d'ammoniaque, il pourrait se produire de fortes projections, il vaut mieux séparer d'abord ce sel de la masse évaporée, par la calcination dans une capsule de platine, avant d'opérer la réduction au moyen du gaz hydrogène. Tant que le sulfate d'ammoniaque n'est pas entièrement chassé, il ne se sublime pas d'acide molybdique.

Séparation de l'acide sulfurique et du bioxyde d'étain.

La séparation de l'acide sulfurique et du bioxyde d'étain peut être effectuée en ajoutant à la dissolution une quantité considérable d'acide chlorhydrique ou bien en dissolvant dans une très grande quantité d'acide chlorhydrique la combinaison insoluble de bioxyde d'étain et d'acide sulfurique, et en précipitant dans la dissolution l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum à l'état de sulfate de baryte. Mais comme, dans une dissolution de sulfate d'étain dans l'acide chlorhydrique, il peut facilement, par une simple addition d'eau, se séparer du sulfate d'étain qui, après la précipitation par le chlorure de baryum, serait mélangé avec le sulfate de baryte, il vaut mieux séparer le bioxyde d'étain au moyen du gaz hydrogène sulfuré et déterminer ensuite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfate d'étain.

DOSAGE DE L'ACIDE SULFUREUX.

La meilleure manière d'analyser les combinaisons, que l'acide sulfureux forme avec les bases, est de les oxyder et de les transformer ainsi en sulfates que l'on analyse ensuite par les méthodes qui ont été indiquées précédemment. L'oxydation de ces combinaisons doit, du reste, être opérée avec précaution. Si la dissolution du sel à analyser est concentrée, il est nécessaire, pour effectuer l'oxydation, de la traiter par l'acide nitrique concentré, par l'eau régale ou bien par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, et de faire digérer le tout pendant longtemps, pour que la combinaison soit complètement oxydée. Pour éviter tout dégagement de gaz acide sulfureux, il est bon de chauffer la dissolution que l'on veut oxyder, avant d'y ajouter l'acide nitrique concentré; on doit employer de préférence l'acide nitrique fumant.

Mais si la dissolution du sulfite est étendue, ou s'il existe dans la liqueur de l'acide sulfureux libre, l'acide sulfureux ne peut pas être transformé convenablement en acide sulfurique au moyen de l'acide nitrique. Ce qui

vaut le mieux dans ce cas, est de faire passer du gaz chlore dans la dissolution jusqu'à ce que la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique soit complète. Après avoir saturé la liqueur de gaz chlore à la température ordinaire, on doit la chauffer et continuer à faire passer du gaz chlore dans la liqueur maintenue chaude. On précipite ensuite dans la liqueur l'acide sulfurique au moyen de la dissolution d'un sel de baryte, et on en déduit, par le calcul, la quantité d'acide sulfureux. — Lorsqu'on veut oxyder ainsi de l'acide sulfureux libre ou un sulfite acide, on obtient des résultats plus certains, en sursaturant la dissolution par l'hydrate de potasse, et en faisant passer ensuite dans la liqueur, maintenue chaude, du gaz chlore jusqu'à ce qu'elle ne présente plus une réaction alcaline.

Lorsqu'on veut analyser les combinaisons de l'acide sulfureux avec les bases sous forme solide, on les oxyde au moyen de l'acide nitrique fumant dans un flacon qui puisse être fermé avec un bouchon de verre rodé à l'émeri, en se conformant aux indications qui ont été données page 618 pour l'oxydation des sulfures. Lorsque le sulfite dont on opère l'oxydation, est neutre et contient une base qui n'est pas volatile, on peut, après l'oxydation, calciner la masse oxydée dans une capsule de platine ; ce qui donne un sulfate neutre.

Les sulfites, sous forme solide, peuvent aussi être oxydés par la calcination avec un nitrate alcalin. Dans ce but, on mélange un poids déterminé du sel à analyser préalablement réduit en poudre avec quatre ou cinq fois autant de nitrate de potasse pulvérisé, et on met encore au-dessus du mélange une petite quantité de nitrate de potasse. On chauffe ensuite le tout dans un creuset de porcelaine, en élevant peu à peu la température jusqu'à ce que la masse entre en fusion : il se dégage de l'acide nitreux et l'acide sulfureux est transformé par oxydation en acide sulfurique. Mais comme, en opérant ainsi, le creuset de porcelaine est attaqué, ce qui rend impure la masse résultant de l'oxydation, il vaut mieux mélanger le nitrate de potasse avec une quantité égale de carbonate de potasse ou de soude, et, après avoir mélangé le tout avec la substance à analyser, calciner le mélange dans un creuset de platine au-dessus d'une lampe. Après avoir laissé refroidir la masse, on la traite par l'eau ; elle s'y dissout, lorsqu'elle ne contient pas des bases qui forment, avec l'acide sulfurique ou l'acide carbonique, des combinaisons insolubles ; on sursature la dissolution par l'acide chlorhydrique ; on précipite l'acide sulfurique au moyen d'une dissolution de chlorure de baryum, et on déduit la quantité d'acide sulfureux de la quantité d'acide sulfurique obtenue. On doit cependant remarquer que le sulfate de baryte obtenu contient toujours une petite quantité de nitrate de baryte dont on doit le purifier de la manière indiquée page 619.

Au lieu du nitrate de potasse, on peut aussi employer le chlorate de potasse. On le mélange avec du carbonate de potasse ou de soude, puis on mélange le tout avec le sulfite à analyser. On calcine le mélange jusqu'au

rouge dans un creuset de platine : on traite ensuite la masse calcinée de la même manière que lorsqu'on emploie le nitrate de potasse. Le chlorate de potasse exerce une action plus énergique que le nitrate de potasse ; on doit donc ajouter une quantité bien plus grande de carbonate alcalin afin de diminuer la force de la réaction. En outre, on ne doit pas faire fondre en une seule fois la totalité du mélange, mais on doit l'introduire dans le creuset par petites quantités à la fois.

Fordos et Gélis ont proposé de déterminer, dans une dissolution au moyen de l'iode, la quantité d'acide sulfureux qui existe, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison avec les bases. Cette méthode a spécialement été employée par ces chimistes pour déterminer l'acide sulfureux dans les dissolutions qui, outre l'acide sulfureux, contiennent encore d'autres acides du soufre qui ne sont pas décomposés par l'iode et pour séparer l'acide sulfureux de ces acides. Dans ce but, on ajoute à la liqueur quelques grammes de carbonate de magnésie, même lorsque l'acide existe dans la dissolution à l'état de sulfite. En même temps que le sulfite est oxydé par l'iode et transformé ainsi en sulfate, il se produit de l'acide iodhydrique. Si cet acide, au moment où il se produit, ne trouve pas une base qui puisse en opérer la saturation, il agit sur la portion du sulfite qui n'a pas encore été décomposée, ce qui pourrait occasionner une perte d'acide sulfureux. C'est pour obvier à cet inconvénient que l'on ajoute du carbonate de magnésie ; ce sel n'absorbe pas l'iode, et il est décomposé par les acides plus facilement que les sulfites.

On sature ensuite complètement la liqueur par l'iode et on observe exactement la quantité d'iode employée. Un double atome d'iode correspond à un atome d'acide sulfureux, qui a été transformé par cet iode en acide sulfurique. Pour saturer exactement d'iode la liqueur, on peut se servir d'une dissolution alcoolique d'iode d'une concentration déterminée, ou bien ajouter peu à peu à la liqueur de petits morceaux d'iode, que l'on prend dans un petit vase de verre, dont le poids a été préalablement déterminé avec exactitude, ainsi que celui de l'iode qui y est contenu. La dissolution s'opère rapidement, et il est facile d'observer le point de saturation. Lorsque la liqueur commence à devenir un peu jaune, on doit immédiatement cesser d'ajouter de l'iode. Le changement de coloration se produit tout à coup, et il est presque inutile d'ajouter à la liqueur de l'amidon ou bien une substance étrangère quelconque.

Cette méthode donne des résultats très exacts ; mais, pour cela, il est nécessaire d'ajouter du carbonate de magnésie.

On peut aussi déterminer, avec beaucoup de certitude et très rapidement, l'acide sulfureux au moyen de l'iode par méthode volumétrique. Si l'on veut déterminer la quantité d'acide sulfureux, contenue dans une dissolution aqueuse de cet acide (qui peut même contenir encore d'autres acides, comme l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, etc.), on étend un poids déterminé de cette dissolution d'une quantité convenable d'eau bouillie ; on ajoute une petite quantité d'empois d'amidon, puis on verse dans la

liqueur une dissolution titrée d'iode, en continuant jusqu'à ce que la coloration bleue de l'iodure d'amidon apparaisse. On détermine aussi de la même manière la quantité d'acide sulfureux contenue dans les sulfites; pour cela, on les dissout dans de l'eau bouillie; on y ajoute un excès d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, puis on opère de la manière qui vient d'être indiquée (Bunsen). Un double atome d'iode employé correspond à un atome d'acide sulfureux.

Pour déterminer l'acide sulfureux dans une dissolution, on peut aussi se servir du chlore. On détermine la quantité de chlore qui est nécessaire pour transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique, à l'état de chlorure d'argent, en précipitant au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent l'acide chlorhydrique produit. Cette méthode, qui remonte originellement à *Dulong* et dont *Langlois* s'est servi plus tard pour l'analyse de l'acide trithionique, n'est pas plus simple que la détermination de l'acide sulfurique produit à l'état de sulfate de baryte; mais elle peut être utilisée avec avantage dans quelques occasions et notamment lorsqu'on se trouve en présence des sulfates.

On doit opérer de la manière suivante : Dans la dissolution du sel à analyser dont on connaît le poids, on fait passer un courant de gaz chlore que l'on doit d'abord faire passer dans de l'eau, afin de le séparer de toute trace d'acide chlorhydrique qu'il aurait pu entraîner. On continue à faire passer du gaz chlore jusqu'à ce que la liqueur en soit saturée, ce que l'on reconnaît à sa couleur jaune verdâtre. On sépare l'excès de gaz chlore dissous dans la liqueur en agitant cette liqueur à la température ordinaire avec du mercure métallique jusqu'à ce que l'odeur du chlore ait disparu. On sépare par filtration l'excès de mercure et le protochlorure de mercure produit et on précipite dans la liqueur au moyen du nitrate d'argent l'acide chlorhydrique produit. Un atome de chlorure d'argent correspond à un atome d'acide sulfureux, transformé en acide sulfurique. — Lorsqu'on veut traiter ainsi la dissolution d'un sulfite par le gaz chlore, il faut qu'elle soit étendue.

L'emploi de l'iode a rendu superflue cette méthode de détermination de l'acide sulfureux au moyen du gaz-chlore.

Dosage de l'acide sulfureux dans un mélange gazeux.

Si l'acide sulfureux est à l'état gazeux et si l'on doit en opérer l'absorption, on peut se servir pour cela d'hydrate de potasse ainsi que de plusieurs peroxydes, notamment du peroxyde puce de plomb et du peroxyde de manganèse. Le borax peut aussi absorber le gaz sulfureux qui peut ainsi être séparé des autres gaz et notamment du gaz acide carbonique.

Pour absorber de grandes quantités d'acide sulfureux, on doit placer le peroxyde puce de plomb dans un petit tube de verre et entourer ce tube d'une peau de gant : on fixe ensuite le tout à un fil de clavecin ou à un fil de platine, puis on l'introduit, sous le mercure, dans le mélange gazeux.

Si l'on a eu soin de peser le petit tube de verre avec l'oxyde puce de plomb, on peut déduire immédiatement de l'augmentation de poids la quantité d'acide sulfureux.

Dans les recherches en petit, on ne peut cependant employer, ni l'oxyde puce de plomb, ni le peroxyde de manganèse. Ils absorbent bien rapidement et complètement l'acide sulfureux; mais, d'après les observations de *Bunsen*, ils jouissent à cause de leur porosité d'une telle tendance à absorber les gaz en général, qu'ils déterminent toujours une diminution de volume beaucoup plus considérable que celle produite par l'acide sulfureux. D'après *Bunsen*, on peut cependant corriger cet inconvénient de la manière suivante : On prépare par lévigation une poudre aussi fine et aussi uniforme que possible de peroxyde de manganèse très pur; on en fait avec de l'eau distillée une pâte épaisse que l'on introduit dans un moule à balles, préalablement enduit à l'intérieur avec un peu d'huile, et on presse cette pâte dans le moule autour d'un fil de platine dont l'extrémité est enroulée en spirale. En desséchant le moule sur un bain de sable à une douce chaleur, on obtient ainsi, sans autre intermédiaire, une boule compacte de peroxyde de manganèse qui se détache facilement des parois du moule. On humecte ensuite à plusieurs reprises la balle avec une dissolution concentrée d'acide phosphorique sirupeux, en ayant soin toutefois qu'elle conserve encore assez de consistance pour pouvoir être introduite dans le mélange gazeux à travers le mercure.

SÉPARATION DE L'ACIDE SULFUREUX ET DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Comme l'acide sulfureux n'est pas précipité par un sel de baryte lorsque la dissolution contient un acide libre et notamment de l'acide chlorhydrique, la séparation de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux peut être facilement effectuée. Dans une partie de la substance ou de la dissolution à analyser, on oxyde l'acide sulfureux et on le transforme ainsi en acide sulfurique, puis on détermine la quantité totale de l'acide sulfurique, tant de celui qui existait dans la combinaison que de celui qui s'est formé. On sursature par l'acide chlorhydrique une seconde partie de la substance à analyser, puis on y ajoute du chlorure de baryum; de la quantité de sulfate de baryte obtenue, on déduit la quantité d'acide sulfurique qui existait dans la substance à analyser. Mais on doit éviter avec soin le contact de l'air qui pourrait oxyder une petite portion de l'acide sulfureux libre et le transformer en acide sulfurique. On déduit par le calcul la quantité d'acide sulfureux de l'excès de l'acide sulfurique obtenu dans la première opération sur l'acide sulfurique obtenu dans la seconde.

Lorsqu'on veut déterminer dans une seule et même quantité de dissolution la quantité de l'acide sulfurique et celle de l'acide sulfureux, on peut également se servir de la méthode qui vient d'être indiquée. On fait passer du gaz chlore dans la dissolution; on en sépare l'excès du gaz chlore

au moyen du mercure ; on précipite l'acide sulfurique au moyen du nitrate de baryte, puis l'acide chlorhydrique au moyen du nitrate d'argent. Il est cependant plus convenable de se servir, pour cette séparation, de l'iode ou d'une dissolution titrée d'iode : mais, dans ce cas aussi, il est nécessaire d'ajouter du carbonate de magnésie. On détermine surtout très rapidement et très exactement au moyen de l'iode la quantité d'acide sulfureux contenue dans le mélange de sulfite et de sulfate de soude que l'on connaît dans les arts sous le nom d'antichlore et dont la valeur dépend seulement de la quantité de sulfite de soude qu'il contient.

DOSAGE DE L'ACIDE HYPOSULFURIQUE.

Pour déterminer, dans des dissolutions concentrées, la quantité d'acide hyposulfurique qui y est contenue, soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison saline, on les traite, de la même manière que celles des sulfites, par l'acide nitrique concentré, par l'eau régale ou bien par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, afin d'en effectuer l'oxydation. Il est, dans ce cas, nécessaire de chauffer, parce que l'oxydation n'a pas lieu à la température ordinaire. On peut également oxyder à chaud les dissolutions au moyen du gaz chlore ; il est bon, pour ce dernier mode d'oxydation, d'ajouter préalablement de l'hydrate de potasse à la dissolution. L'acide sulfurique que l'on obtient ainsi par l'oxydation de l'acide hyposulfurique, est ensuite précipité au moyen de la dissolution d'un sel de baryte ; de la quantité de sulfate de baryte obtenue, on déduit la quantité d'acide hyposulfurique.

Lorsqu'on effectue l'analyse des hyposulfates neutres à l'état sec en les oxydant au moyen de l'acide nitrique fumant, on ne doit pas évaporer jusqu'à siccité la masse oxydée, puis calciner la masse desséchée ; en effet, cette oxydation donnerait naissance à des bisulfates ou bien à des sulfates neutres et à de l'acide sulfurique en excès. On doit donc étendre d'eau la masse résultant de l'oxydation au moyen de l'acide nitrique et déterminer au moyen de la dissolution d'un sel de baryte la quantité d'acide sulfurique obtenue.

La transformation par oxydation de l'acide hyposulfurique en acide sulfurique dans ses combinaisons, peut, comme l'oxydation des sulfites, être opérée en les faisant fondre dans un creuset de platine avec du nitrate ou du chlorate de potasse mélangés avec du carbonate de potasse ou du carbonate de soude. La masse est traitée, après la calcination, de la même manière que celle qui résulte de l'oxydation des sulfites au moyen des substances indiquées. Pour l'oxydation des hyposulfates, il est cependant nécessaire d'opérer avec plus de précautions encore que pour l'oxydation des sulfites, parce que l'action est un peu plus vive.

On peut aussi analyser les hyposulfates à l'état sec en calcinant un poids déterminé de ces hyposulfates. Il reste alors comme résidu un sulfate neutre dont on détermine la quantité : il se dégage, dans cette calcination,

du gaz acide sulfureux et de l'eau de cristallisation. La quantité de soufre contenue dans l'acide sulfurique qui se trouve dans le sulfate obtenu, représente la moitié de la quantité de soufre de l'acide hyposulfurique contenu dans la combinaison. On peut donc en déduire la quantité d'acide hyposulfurique et obtenir ensuite également la quantité d'eau de cristallisation que contenait la combinaison. — Lorsqu'on décompose de cette manière les hyposulfates alcalins, on doit traiter par une petite quantité de carbonate d'ammoniaque le sel obtenu par la calcination (page 2).

SÉPARATION DE L'ACIDE HYPOSULFURIQUE ET DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Si l'acide sulfurique et l'acide hyposulfurique existent tous deux à l'état libre dans une liqueur, la méthode que l'on doit employer de préférence pour déterminer la quantité de chacun d'eux, est la suivante : On ajoute à la liqueur un excès de dissolution d'hydrate de baryte et on déduit du poids du sulfate de baryte précipité la quantité d'acide sulfurique qui existait dans la dissolution. Même lorsque, pendant la filtration, on a préservé la liqueur du contact de l'air, le sulfate de baryte peut contenir une petite quantité de carbonate de baryte. On doit donc, après avoir opéré le lavage du sulfate de baryte, faire digérer ce sulfate de baryte avec de l'acide chlorhydrique étendu et en effectuer de nouveau le lavage avant d'en déterminer le poids. La dernière eau de lavage peut être jetée. — Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfate de baryte impur, on fait passer un courant de gaz acide carbonique et on évapore avec précaution le tout au bain-marie jusqu'à siccité. Toute la baryte libre s'est ainsi transformée en carbonate de baryte qui reste insoluble lorsqu'on traite par l'eau la masse desséchée : l'hyposulfate de baryte, au contraire, se dissout. Comme l'acide hyposulfurique ne forme avec la baryte qu'une combinaison neutre, on n'a besoin que d'ajouter de l'acide sulfurique à la liqueur filtrée et séparée ainsi du carbonate de baryte, pour précipiter la baryte à l'état de sulfate de baryte dont on peut déduire la quantité d'acide hyposulfurique.

On opère de la même manière lorsqu'on veut faire l'analyse d'une liqueur dans laquelle l'acide sulfurique se trouve en présence de la combinaison d'acide sulfurique et d'oxyde d'éthyle que l'on désigne sous le nom d'acide sulfoviniq ue ou éthylosulfurique et qui se rapproche de l'acide hyposulfurique par ses propriétés.

Si, au contraire, l'acide sulfurique et l'acide hyposulfurique sont en combinaison avec les bases et si l'on veut déterminer les quantités respectives de chacun de ces deux acides, il vaut mieux opérer sur deux quantités différentes de la combinaison. Dans l'une, on détermine la quantité d'acide sulfurique par la méthode ordinaire en ajoutant à la dissolution une dissolution d'un sel de baryte et en déduisant du poids du sulfate de baryte la quantité d'acide sulfurique qui s'y trouve. On traite l'autre quantité de la combinaison par l'acide nitrique, par l'eau régale, par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, ou bien on la fait fondre avec des

mélanges de nitrate ou de chlorate alcalins et de carbonate alcalin, pour y transformer par oxydation l'acide hyposulfurique en acide sulfurique que l'on détermine à l'état de sulfate de baryte. La différence entre les deux quantités d'acide sulfurique obtenues dans les deux expériences donne la quantité d'acide sulfurique qui a pris naissance par l'oxydation de l'acide hyposulfurique : on en déduit la quantité de l'acide hyposulfurique.

DOSAGE DE L'ACIDE HYPOSULFUREUX.

Lorsque les hyposulfites sont à l'état solide et lorsqu'on veut y déterminer la quantité d'acide hyposulfureux, on doit les traiter, comme les hyposulfates à l'état solide, par l'acide nitrique fumant, par l'eau régale ou par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, et en effectuer ainsi l'oxydation en opérant avec les précautions convenables. On étend d'eau la masse oxydée; s'il s'est séparé une petite quantité de soufre, on recueille ce soufre sur un filtre pesé d'avance et on le détermine à part. Dans la liqueur filtrée, on précipite l'acide sulfurique au moyen d'une dissolution d'un sel de baryte et on en déduit la quantité d'acide hyposulfureux.

Lorsqu'on veut effectuer l'oxydation d'un hyposulfite par la fusion avec du nitrate ou du chlorate de potasse mélangés avec du carbonate de potasse, on doit opérer avec bien plus de précaution encore que lorsqu'on traite de la même manière les sulfites et les hyposulfates : en effet, l'action est bien plus vive. Le nitrate ou le chlorate de potasse, préalablement additionnés de carbonate de potasse ou de carbonate de soude, doivent être mélangés très intimement dans un creuset de platine avec l'hyposulfite à analyser et le mélange doit encore être recouvert d'une couche de sel oxydant. Après la fusion, on traite la masse successivement par l'eau, par l'acide chlorhydrique, puis par une dissolution de chlorure de baryum, comme cela a été indiqué pour la masse résultant de l'oxydation des sulfites et des hyposulfates au moyen des sels oxydants indiqués.

Comme les hyposulfites peuvent être très facilement décomposés par l'action d'une température élevée, il peut arriver, lorsqu'on les fait fondre même en présence d'une grande quantité de nitrate ou de chlorate de potasse, qu'il se dégage une petite quantité d'acide sulfureux, si l'on n'opère pas avec beaucoup de précaution. On opérerait peut-être mieux, par suite, l'oxydation dans un tube de verre, conformément à la méthode décrite page 618, si l'on pouvait empêcher que le verre ne fût attaqué.

Si l'hyposulfite se trouve dans une dissolution, on ne peut y effectuer, ni au moyen de l'acide nitrique, ni au moyen de l'eau régale, ni même au moyen du gaz chlore, la transformation par oxydation de l'acide hyposulfureux en acide hyposulfurique, de manière à être sûr qu'il ne se produise aucune perte. Lorsqu'on traite par les acides libres les dissolutions des hyposulfites, l'acide hyposulfureux se transforme en acide sulfureux et en soufre qui se dépose; il faut un temps assez long pour que la décompo-

sition soit complète; mais on doit craindre, par suite, que, même dans le traitement par le gaz chlore, il se dégage une petite quantité d'acide sulfureux, surtout lorsque le courant de gaz chlore passe trop lentement. On peut éviter cet inconvénient en ajoutant de l'hydrate de potasse à la dissolution de l'hyposulfite et en y faisant passer ensuite du gaz chlore; pendant que l'on fait passer le courant de gaz chlore, il faut avoir soin de maintenir le tout à une température un peu élevée jusqu'à ce que la réaction alcaline de la liqueur ait disparu. Lorsqu'il se sépare du soufre, ce soufre est d'une couleur jaune pure; mais il reste longtemps mou. On chauffe le tout jusqu'à ce que l'odeur du chlore ait disparu; on ajoute de l'acide chlorhydrique pour décomposer tout le chlorate de potasse qui a pu se former; puis on filtre après le refroidissement pour séparer le soufre devenu solide; on détermine ensuite l'acide sulfurique produit.

On peut cependant déterminer encore d'une autre manière l'acide hyposulfureux dans ses dissolutions neutres. Pour y arriver, on mélange la dissolution de l'hyposulfite avec une dissolution étendue de nitrate neutre d'argent, en ayant soin cependant qu'il y ait un excès de cette dernière. On chauffe ensuite le tout. L'acide hyposulfureux est ainsi décomposé: la moitié du soufre forme, avec la totalité de l'oxygène de l'acide et avec la totalité de l'oxygène de l'oxyde d'argent décomposé, de l'acide sulfurique qui reste dans la dissolution à l'état de sulfate d'argent; l'autre moitié du soufre se combine avec l'argent et se sépare à l'état de sulfure noir d'argent. On recueille ce sulfure d'argent sur un filtre et on le lave bien en ayant soin d'employer de préférence, pour ce lavage, de l'eau chaude: en effet, le sulfate d'argent est peu soluble. Dans la dissolution filtrée, on détermine l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte au moyen d'une dissolution de nitrate de baryte qui doit être exempt de chlorure de baryum, et de la quantité de sulfate de baryte obtenu, on peut déjà déduire la quantité de l'acide hyposulfureux: en effet, l'acide sulfurique produit contient la moitié du soufre de l'acide hyposulfureux. On peut d'une manière analogue déduire de la quantité de sulfure d'argent obtenue la quantité de l'acide hyposulfureux: en effet, ce sulfure d'argent contient aussi la moitié du soufre de l'acide hyposulfureux. On détermine la quantité du sulfure d'argent, soit en le pesant directement après l'avoir desséché à 100 degrés, soit en le calcinant dans une atmosphère de gaz hydrogène et en le transformant ainsi en argent métallique dont on détermine la quantité et dont on déduit celle de l'acide hyposulfureux (page 273).

Lorsqu'on effectue l'analyse par cette méthode, il est nécessaire d'employer une dissolution de nitrate d'argent qui soit étendue, afin que l'acide nitrique devenu libre n'exerce pas une action oxydante sur le sulfure d'argent produit d'autant plus que l'on doit chauffer le tout afin que la décomposition s'opère plus rapidement. Si l'on n'observait pas cette précaution, la quantité d'acide sulfurique contenue dans la dissolution pourrait être plus grande qu'il ne conviendrait. Lorsque la dissolution contient un chlorure, le sulfure d'argent qui se produit est mélangé de chlorure

d'argent ; il est donc alors nécessaire d'employer une plus grande quantité de dissolution d'argent, puisqu'il doit y en avoir un excès.

On peut, dans les dissolutions de ses combinaisons salines, déterminer l'acide hyposulfureux par méthode volumétrique au moyen d'une dissolution titrée d'iode d'une manière analogue à ce qui a été indiqué pour l'acide sulfureux. On ajoute à la dissolution étendue du sel à analyser une petite quantité d'empois d'amidon et on ajoute ensuite la dissolution d'iode jusqu'à ce que la coloration bleue apparaisse. Il se produit un tétrathionate, et un atome double d'iode correspond à deux atomes d'acide hyposulfureux. Lorsque la dissolution de l'hyposulfite est très étendue, on peut ajouter de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu ; mais on doit alors ajouter immédiatement la dissolution d'iode, avant que les acides étendus puissent exercer sur l'acide hyposulfureux une action décomposante (Mohr).

SÉPARATION DE L'ACIDE HYPOSULFUREUX.

Séparation des hyposulfites et des sulfures.

Il se produit des combinaisons qui contiennent en même temps des hyposulfites et des sulfures lorsqu'on fait fondre à une température peu élevée le soufre avec un hydrate alcalin ou bien lorsqu'on fait bouillir le soufre avec une dissolution d'hydrate alcalin. Lorsque ces combinaisons sont à l'état de dissolution et lorsqu'on veut en effectuer l'analyse, on ajoute un sel neutre de zinc à la dissolution que l'on a préalablement introduite dans un flacon qui puisse être bien fermé avec un bouchon de verre rodé à l'émeri, afin de la préserver ainsi du contact de l'air. Le sulfure dissous détermine ainsi une précipitation de sulfure blanc de zinc que l'on doit, après qu'il s'est complètement déposé, jeter tout de suite sur un filtre et laver avec une petite quantité d'eau. Pour opérer le lavage de ce sulfure de zinc, on ne doit pas employer de l'eau à laquelle on ait ajouté une petite quantité de sulfure d'ammonium : il est donc nécessaire d'accélérer beaucoup la filtration et de préserver autant que possible le précipité du contact de l'air. Lorsque le lavage du précipité est opéré, on le dessèche ; on en détermine la quantité, de préférence en le calcinant dans une atmosphère de gaz hydrogène (page 165) ; puis on déduit de la quantité du sulfure de zinc la quantité de soufre contenue dans le sulfure dissous. A la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de zinc, on ajoute une dissolution étendue de nitrate d'argent ; on chauffe le tout ; puis on détermine la quantité d'acide hyposulfureux de la manière qui a été indiquée précédemment. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure d'argent ou mieux encore dans une nouvelle dissolution d'un poids déterminé de la combinaison, on détermine la quantité de l'oxyde alcalin dont une partie était contenue à l'état de sulfure dans la combinaison.

Au lieu du sel de zinc, on ne doit pas employer un sel de bioxyde de

cuivre ou bien un sel d'oxyde de plomb, quoique le sulfure produit par un sel de plomb puisse être lavé avec de l'eau pure bien plus facilement et bien plus complètement que le sulfure de zinc : en effet, de ces deux oxydes, l'un, le bioxyde de cuivre décompose l'acide hyposulfureux et l'autre, l'oxyde de plomb, forme avec l'acide hyposulfureux un sel très peu soluble. Comme sel de zinc, on ne doit pas employer le sulfate de zinc, ni le chlorure de zinc, parce que l'analyse pourrait présenter alors quelques difficultés. On doit donc employer de préférence le nitrate neutre ou l'acétate de zinc. — Pour obvier à l'inconvénient que présente l'emploi d'un sel de zinc à cause de la facile décomposition du sulfure de zinc, *Werther* a proposé d'employer du carbonate de cadmium pour opérer le dosage des sulfures solubles en présence des hyposulfites, et de faire digérer la dissolution avec ce sel. Il se produit du sulfure de cadmium dont le lavage s'opère bien mieux que celui du sulfure de zinc. Pour y déterminer la quantité de soufre qui s'y trouve, on l'oxyde au moyen de l'acide nitrique, ou bien au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse. On peut même, dans le mélange du sulfure de cadmium produit et de l'excès de carbonate de cadmium, séparer ce dernier au moyen de l'acide acétique étendu, sans attaquer ainsi le sulfure de cadmium. On lave ensuite le sulfure de cadmium, et, dans la liqueur séparée du sulfure de cadmium, on détermine la quantité d'acide hyposulfureux par la méthode indiquée.

Dans la dissolution d'un sulfure alcalin qui contient en même temps un hyposulfite alcalin, on détermine bien plus rapidement et bien plus sûrement la quantité du premier en versant goutte à goutte dans la dissolution une dissolution concentrée de nitrate d'argent que l'on a préalablement additionnée d'un grand excès d'ammoniaque et en continuant à en verser jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité noir de sulfure d'argent et jusqu'à ce qu'il y ait un excès de dissolution d'oxyde d'argent. En présence d'un grand excès d'ammoniaque, l'acide hyposulfureux n'est pas décomposé par une dissolution d'oxyde d'argent : le sulfure dissous donne seul du sulfure d'argent. Si, dans ce sulfure, le soufre est à un degré supérieur d'oxydation, le sulfure d'argent qui se précipite est mélangé de soufre. On peut y déterminer la quantité du soufre de la manière qui a été indiquée page 273 en transformant le sulfure d'argent en argent métallique par la calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène, ou bien en oxydant au moyen de l'acide nitrique pur une quantité déterminée du sulfure d'argent et en déterminant ensuite l'acide sulfurique qui s'est produit et le soufre qui s'est séparé.

Cette méthode d'analyse doit être préférée à celle qui consiste à ajouter à la dissolution de la combinaison de l'hyposulfite et du sulfure un excès d'une dissolution de nitrate d'argent et à chauffer le tout jusqu'à ce que l'acide hyposulfureux soit complètement décomposé. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure d'argent, on précipite au moyen d'une dissolution de nitrate de baryte l'acide sulfurique qui s'est produit par la décom-

position de l'acide hyposulfureux, et on déduit de la quantité de sulfate de baryte obtenue la quantité d'acide hyposulfureux contenue dans la combinaison. Le sulfure d'argent obtenu est oxydé au moyen d'un acide nitrique fumant qui doit être exempt d'acide chlorhydrique et on précipite ensuite au moyen d'une dissolution de nitrate de baryte la masse oxydée, après l'avoir étendue d'une quantité d'eau convenable. De la quantité de sulfate de baryte obtenue, on retranche la quantité que l'on avait obtenue d'abord et on en déduit la quantité d'acide hyposulfureux : le soufre du sulfate de baryte qui reste, représente la quantité de soufre du sulfure contenu dans la combinaison.

Si, dans la dissolution d'une combinaison d'un hyposulfite avec un sulfure, on veut déterminer les quantités respectives de l'hyposulfite et du sulfure, on traite une partie de la dissolution par une dissolution de nitrate d'argent, conformément à la méthode qui vient d'être décrite; puis on traite une autre portion de la dissolution par une dissolution de nitrate d'argent que l'on a additionnée d'un grand excès d'ammoniaque.

Les combinaisons qui forment les hyposulfites avec les sulfures peuvent être analysées encore plus facilement et plus simplement lorsqu'on peut les obtenir à l'état solide ou au moins à l'état de dissolution aqueuse très concentrée. Comme les hyposulfites alcalins sont insolubles dans l'alcool concentré, on peut au moyen de ce réactif les séparer des sulfures alcalins, en opérant comme pour la séparation des sulfates et des sulfures alcalins (page 666). L'hyposulfite reste insoluble dans l'alcool concentré, ou bien sous forme d'aiguilles cristallines, fines, ou bien sous forme d'une dissolution aqueuse, d'aspect oléagineux. On le sépare de la dissolution alcoolique du sulfure et on le lave avec de l'alcool concentré. Dans la dissolution alcoolique, on détermine le sulfure de la manière qui a été indiquée page 667. L'hyposulfite est déterminé par la méthode expliquée page 681. — Si, en outre, la combinaison est mélangée avec du carbonate alcalin, ce dernier reste avec l'hyposulfite dans le résidu insoluble dans l'alcool, tandis que, s'il y a de l'hydrate de potasse ou de l'hydrate de soude en excès, ces derniers se dissolvent dans l'alcool.

Séparation des sulfates et des hyposulfites.

La séparation des sulfates et des hyposulfites est plus difficile que celle des sulfates et des sulfites ou des hyposulfates. Si l'on ajoute une dissolution de chlorure de baryum à une dissolution neutre qui contient en même temps les combinaisons salines des deux acides, il se précipite, avec le sulfate de baryte, de l'hyposulfite de baryte qui, à cause de son peu de solubilité, ne peut pas être complètement séparé du sulfate de baryte par des lavages au moyen de l'eau chaude. On ne doit pas ajouter un acide libre, parce que cet acide décomposerait l'acide hyposulfureux.

On doit donc, dans cette analyse, opérer comme il suit : On ajoute du nitrate d'argent à la dissolution préalablement étendue d'eau et

on chauffe jusqu'à ce que la décomposition de l'acide hyposulfureux soit effectuée. On recueille sur un filtre pesé d'avance le sulfure d'argent qui s'est séparé, et, après l'avoir fait dessécher, on en détermine le poids, ou bien on transforme ce sulfure en argent métallique par la calcination au rouge dans un courant de gaz hydrogène (page 273). De la quantité de sulfure d'argent ou de la quantité d'argent métallique que l'on obtient, on déduit la quantité de l'acide hyposulfureux qui contient une quantité de soufre double de celle que l'on a trouvée dans le sulfure d'argent. On peut aussi oxyder le sulfure d'argent au moyen d'un acide nitrique qui soit exempt d'acide chlorhydrique, déterminer la quantité d'acide sulfurique qui est résulté de cette oxydation et en déduire la quantité de l'acide hyposulfureux. La liqueur, séparée par filtration du sulfure d'argent, est traitée par une dissolution de nitrate de baryte qui y précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. De la quantité d'acide sulfurique qui se trouve dans le sulfate de baryte obtenu, on retranche celle qui s'est produite par la décomposition de l'acide hyposulfureux et dont la proportion de soufre est aussi grande que celle du sulfure d'argent obtenu : le reste représente la quantité d'acide sulfurique qui était contenue à l'état de sulfate dans la combinaison.

DOSAGE DE L'ACIDE PENTATHIONIQUE, DE L'ACIDE TÉTRATHIONIQUE, DE L'ACIDE TRITHIONIQUE, AINSI QUE DE L'ACIDE HYPOSULFUREUX.

Pour déterminer dans les pentathionates, les tétrathionates, les trithionates, aussi bien que dans les hyposulfites, la composition de l'acide qu'ils contiennent et la quantité de cet acide, on doit, dans une portion de la combinaison solide à analyser, déterminer la quantité de base fixe qui s'y trouve, ainsi que la quantité d'acide sulfurique qui s'est produite par l'oxydation de l'acide contenu dans le sel. Si l'on possède une quantité un peu plus grande de la combinaison à analyser, on peut, spécialement lorsque la base est un oxyde alcalin, déterminer dans une portion de la combinaison la quantité de la base en oxydant le sel et en transformant au moyen du carbonate d'ammoniaque la masse oxydée en sulfate alcalin neutre : on détermine, d'autre part, la quantité d'acide sulfurique qui se produit lorsqu'on oxyde une autre portion de la combinaison au moyen de l'acide nitrique, au moyen de l'eau régale, ou bien au moyen du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, et on obtient ainsi la quantité de soufre de l'acide contenu dans la combinaison à analyser. — Lorsqu'on ne peut pas disposer d'une grande quantité de sel à analyser, on peut aussi effectuer les deux déterminations, celle de la base et celle du soufre, au moyen d'une seule et même quantité du sel à analyser, en prenant pour point de départ la quantité d'acide sulfurique produite par l'oxydation de cette quantité de sel.

Dans une troisième portion du sel, on doit déterminer la quantité d'oxygène qui est combinée avec le soufre dans l'acide du sel à analyser. Cette

détermination peut être opérée par différentes méthodes. On peut, conformément à la méthode indiquée par *Langlois* pour l'acide trithionique, transformer au moyen du gaz chlore les acides du soufre en acide sulfurique et déterminer la quantité de gaz chlore qui a été nécessaire pour effectuer cette transformation. C'est un équivalent d'oxygène que l'acide a absorbé pour se transformer en acide sulfurique. En traitant du dosage de l'acide sulfureux (page 676), on a montré comment l'oxydation au moyen du gaz chlore doit être effectuée.

Pour déterminer ainsi au moyen du gaz chlore l'oxygène dans la dissolution, on éprouve cependant un certain degré de difficulté lorsqu'on applique ce procédé à quelques-uns des acides du soufre. Lorsqu'on fait passer du gaz chlore dans la dissolution d'un pentathionate, non-seulement il se dégage une quantité assez considérable de gaz hydrogène sulfuré, mais il se sépare en outre du soufre que l'on doit recueillir sur le filtre avant de séparer l'excès de gaz chlore à l'état de protochlorure de mercure en agitant la liqueur avec du mercure métallique. Mais le soufre est encore mou et contient du chlorure de soufre, en sorte qu'il ne peut pas être facilement filtré.

Pour déterminer dans ces acides la proportion d'oxygène, *Kessler* a proposé une autre méthode qui s'accorde dans ses points essentiels avec la méthode qui a été indiquée page 681 pour le dosage des hyposulfites. Cette méthode peut être employée pour l'analyse des acides pentathionique, tétrathionique, trithionique et de leurs combinaisons salines, en exceptant, toutefois, les combinaisons salines que ces acides forment avec la baryte, la strontiane et l'oxyde de plomb; et, en la modifiant légèrement, elle peut même être employée pour l'analyse des hyposulfites.

Cette méthode est basée sur la propriété que présentent les acides indiqués, d'être décomposés par quelques sels métalliques, et notamment par les sels d'argent, de mercure et de cuivre, de telle manière qu'il ne se forme ni acide sulfureux, ni acide hyposulfurique, mais qu'il se produit seulement de l'acide sulfurique, un sulfure métallique et du soufre libre. Si l'on détermine la quantité d'acide sulfurique contenue dans la dissolution et les quantités de métal et de soufre contenues dans le précipité, on possède toutes les conditions nécessaires pour pouvoir calculer la quantité de soufre et la quantité d'oxygène de l'acide du soufre dont on veut faire l'analyse. Comme cela ne présente pour le calcul aucune importance de savoir dans quel rapport atomique le métal et le soufre se trouvent dans le précipité, et comme le métal provient de l'oxyde, on peut le considérer comme réduit et admettre que l'oxygène avec lequel il était combiné originairement, a été employé à transformer en acide sulfurique une portion de l'acide du soufre, tandis que l'autre portion du même acide s'est au contraire décomposée en soufre et en acide sulfurique. On n'a par conséquent qu'à retrancher de la quantité d'oxygène de l'acide sulfurique contenu dans la dissolution la quantité d'oxygène qui correspond à la

quantité de métal trouvée pour obtenir la quantité d'oxygène contenue dans l'acide du soufre à analyser.

Parmi les oxydes ou les chlorures correspondants des trois métaux indiqués, ceux du cuivre ne peuvent pas donner des résultats exacts à cause de la grande oxydabilité du sulfure de cuivre ; mais ceux du mercure ont tous la propriété de se combiner avec le sulfure de mercure précipité à l'exception toutefois du cyanure de mercure qui ne forme pas de combinaison avec le sulfure de mercure. *Kessler* a employé pour ses analyses le cyanure de mercure et non les sels d'argent, bien que leur emploi soit tout à fait convenable pour arriver au but proposé.

L'acide pentathionique, l'acide tétrathionique, l'acide trithionique et leurs combinaisons salines se décomposent rapidement et complètement lorsqu'on les fait bouillir dans un petit matras à long col avec une quantité suffisante de dissolution de cyanure de mercure ; on doit continuer à faire bouillir jusqu'à ce que le précipité jaune qui s'était formé d'abord, soit devenu noir et jusqu'à ce que la liqueur qui le surnage soit devenue claire. Il se dégage ainsi du gaz cyanhydrique ; mais il ne se produit jamais de sulfure de cyanogène. Les hyposulfites, du moins les hyposulfites alcalins, ne peuvent être décomposés que très lentement et incomplètement par l'ébullition avec le cyanure de mercure. On effectue cependant aussi leur décomposition complète en équivalents égaux d'acide sulfurique et de sulfure de mercure, en opérant de la manière suivante : Après avoir mélangé la dissolution de l'hyposulfite avec une dissolution de cyanure de mercure, on y ajoute une goutte d'acide nitrique d'une pesanteur spécifique de 1,2 qui produit un précipité jaune ; on fait bouillir jusqu'à ce que le précipité soit devenu noir ; on laisse refroidir ; on ajoute de nouveau une goutte d'acide nitrique ; on fait bouillir encore une fois et on continue à opérer de la même manière jusqu'à ce qu'une nouvelle addition d'acide nitrique ne produise plus de précipité jaune. Comme il se trouve que les équivalents du sulfure de mercure et du sulfate de baryte sont égaux ou presque égaux, on s'aperçoit immédiatement si la décomposition a été opérée d'une manière convenable. Si, au lieu d'acide nitrique, on emploie de l'acide acétique, on obtient, même en ajoutant un grand excès d'acide, environ 4 pour 100 de sulfure de mercure en plus et 2 pour 100 de sulfate de baryte en moins que l'on ne devrait en obtenir : si, au lieu d'ajouter l'acide nitrique goutte à goutte, on en ajoute une quantité un peu plus grande en une seule fois, on obtient une quantité trop faible de sulfure de mercure et une quantité trop forte de baryte.

Comme plusieurs des acides du soufre, et notamment l'acide tétrathionique et l'acide pentathionique, donnent, lorsqu'on les fait bouillir avec une dissolution de cyanure de mercure, un précipité noir qui contient du soufre libre, on doit faire l'analyse spéciale de ce précipité pour déterminer les quantités respectives de soufre et de mercure qu'il contient. Dans ce but, on recueille le précipité sur un filtre pesé d'avance et on le dessèche à une température peu élevée jusqu'à ce qu'il ne perde plus de

poids : on le traite alors avec le filtre par l'acide nitrique concentré et on chauffe le tout jusqu'à ce que le filtre ait disparu ; on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour opérer la dissolution du sulfure de mercure et on additionne enfin le tout de chlorate de potasse jusqu'à la dissolution complète du soufre. Dans la dissolution, on détermine l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum. Si l'on retranche du poids du précipité noir la quantité de soufre que l'on déduit du sulfate de baryte par le calcul, on obtient la quantité de mercure que contient ce précipité. — Mais il vaut bien mieux recueillir le sulfure de mercure sur un filtre qui n'a pas besoin d'être pesé d'avance et l'oxyder au moyen de l'hydrate de potasse et du gaz chlore en se conformant aux indications qui ont été données page 285. On ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que l'odeur de chlore ait disparu. On peut alors, ou bien précipiter le mercure à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux et retrancher le poids du mercure du poids du précipité préalablement desséché au-dessous de 100 degrés, ou bien précipiter d'abord l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum, puis le mercure à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux, en ayant soin qu'il y ait suffisamment d'acide chlorhydrique pour que le protochlorure de mercure ne soit pas mélangé de phosphate de baryte.

Les quantités de soufre contenues dans l'acide sulfurique et celles qui existent dans le précipité noir doivent être entre elles, dans l'acide trithionique, comme 2 : 1 ; dans l'acide tétrathionique, comme 2 : 2 ; dans l'acide pentathionique, comme 2 : 3. La quantité d'oxygène contenue dans l'acide sulfurique doit, dans les analyses des trois acides du soufre que nous venons d'indiquer, être 6 fois aussi grande que la quantité d'oxygène qui correspond au mercure. Il se produit toujours 2 atomes d'acide sulfurique, 1 atome de sulfure de mercure, et le soufre qui peut rester en outre se sépare à l'état de soufre sans exercer aucune action décomposante ultérieure, et se mélange avec le sulfure de mercure. Pour déterminer le poids du sulfure de mercure mélangé de soufre, on doit donc le dessécher à une température inférieure à 100 degrés.

Lorsque, dans la combinaison saline à analyser, on a trouvé par les méthodes indiquées les quantités respectives de la base, du soufre et de l'oxygène, la perte donne la quantité d'eau de cristallisation du sel que l'on ne peut naturellement pas déterminer lorsqu'on n'a pas employé pour l'analyse un poids connu de la combinaison et lorsqu'on a employé seulement une dissolution.

Détermination des quantités respectives des acides du soufre lorsqu'il s'en trouve plusieurs ensemble.

Lorsque deux des acides du soufre se trouvent ensemble, on peut en effectuer la détermination avec une certitude suffisante ; mais s'il existe dans une liqueur un nombre plus grand de ces acides, les difficultés que

présente leur détermination, deviennent plus grandes. *Fordos* et *Gelis* ont essayé d'indiquer une marche à suivre pour l'analyse lorsque la liqueur contient un sulfate, un sulfite, un hyposulfate, un hyposulfite et un tétrathionate, ou bien, à la place de ce dernier, un trithionate. La marche à suivre qu'ils proposent, est basée spécialement sur la différence de l'action que le chlore et l'iode exercent sur ces acides. Le chlore et l'iode n'agissent pas sur l'acide sulfurique, ni même sur l'acide hyposulfurique, du moins à la température ordinaire; ils transforment au contraire rapidement l'acide sulfureux en acide sulfurique. Pour chaque atome d'acide sulfurique produit, un équivalent de chlore ou d'iode est absorbé : en même temps, il se produit un équivalent d'acide chlorhydrique ou d'acide iodhydrique.

A l'égard des autres acides du soufre, le chlore et l'iode se comportent au contraire d'une manière différente.

Si l'on fait passer un courant de gaz chlore dans la dissolution d'un hyposulfite, les phénomènes qui se produisent varient suivant le degré de concentration de la liqueur. Dans une dissolution très concentrée, il se produit de l'acide sulfurique et de l'acide sulfureux, et il se sépare du soufre qui peut donner naissance à du chlorure de soufre huileux. Même dans une dissolution étendue, il se sépare toujours du soufre et il faut continuer à faire passer du gaz chlore pendant très longtemps pour opérer la dissolution de ce soufre.

Dans une dissolution étendue d'un trithionate ou d'un tétrathionate, le gaz chlore transforme tout le soufre en acide sulfurique; mais il faut que l'on ait ajouté à la dissolution une quantité d'eau assez considérable, parce que, dans une dissolution concentrée, il se formerait du chlorure de soufre.

L'iode est tout à fait sans action sur les hyposulfates; mais il réagit sur les hyposulfites de telle manière qu'un demi-équivalent d'iode est absorbé par un équivalent du sel qui se transforme en tétrathionate, mais il ne se produit ni acide sulfurique, ni acide sulfureux, ni dépôt de soufre.

Si, donc, on veut rechercher dans une dissolution les combinaisons salines indiquées, on doit diviser cette dissolution en quatre portions.

Dans la première portion, on détermine la quantité d'acide sulfurique. Dans ce but, on y ajoute une dissolution de chlorure de baryum; on recueille le précipité sur un filtre; on le lave autant que possible à l'abri du contact de l'air, d'abord avec une grande quantité d'eau bouillante pour dissoudre l'hyposulfite de baryte très peu soluble qui s'est précipité, puis avec de l'acide chlorhydrique étendu pour décomposer le sulfite de baryte. On lave ensuite de nouveau avec de l'eau, puis on détermine la quantité de sulfate de baryte.

On traite la deuxième portion par l'iode, après avoir préalablement ajouté du carbonate de magnésie à la dissolution : on opère ici de la manière qui a été indiquée page 675 pour déterminer l'acide sulfureux au moyen de l'iode. On observe exactement la quantité de l'iode, puis on détermine de

nouveau au moyen du chlorure de baryum la quantité d'acide sulfurique contenue dans la liqueur. Du poids du sulfate de baryte obtenu, on retranche celui qui a été trouvé dans l'analyse de la première portion. La différence présente l'acide sulfurique qui s'est produit aux dépens de l'acide sulfureux qui existait dans la liqueur. On peut, en comparant la quantité d'iode employée avec la quantité d'acide sulfurique produite, déterminer facilement par le calcul la quantité d'acide sulfureux et celle d'acide hyposulfureux qui se trouvait dans la dissolution. En effet, lorsqu'un équivalent d'iode employé n'a pas été remplacé par un atome d'acide sulfurique, mais lorsqu'une plus grande quantité d'iode a été nécessaire, cet excès d'iode a servi à transformer l'acide hyposulfureux en acide tétrathionique : un équivalent d'iode correspond à 2 atomes d'acide hyposulfureux contenus dans la liqueur.

La troisième portion de la dissolution sert à déterminer l'acide tétrathionique. On traite de nouveau par l'iode jusqu'à saturation, en observant les précautions qui ont été indiquées pour l'analyse de la deuxième portion sans cependant déterminer le poids de l'iode employé. L'iode transforme le sulfite en sulfate et l'hyposulfite en tétrathionate. On ajoute à la dissolution un poids d'eau cent fois aussi grand et on y fait passer un courant de gaz chlore qui transforme en acide sulfurique tout le soufre du tétrathionate, sans exercer aucune action sur le soufre de l'hyposulfate. Lorsque la saturation est complète, on ajoute du chlorure de baryum à la liqueur. La quantité de soufre du sulfate de baryte contient le soufre du sulfate, du sulfite, de l'hyposulfite et du tétrathionate. L'excès de poids du précipité sur le résultat obtenu dans l'analyse de la seconde portion donne la quantité d'acide sulfurique qui s'est produite par l'oxydation de l'acide tétrathionique. Lorsque la quantité de cet acide correspond précisément à la plus grande quantité d'iode employée dans l'analyse de la seconde portion, cela indique que la liqueur ne contient pas d'autre acide tétrathionique que celui qui s'est produit par l'action de l'iode sur l'acide hyposulfureux. Si, au contraire, on trouve plus d'acide sulfurique, cela prouve qu'il préexistait dans la liqueur une certaine quantité d'acide tétrathionique aux dépens duquel cet acide sulfurique s'est produit.

Si la liqueur contient de l'acide trithionique au lieu d'acide tétrathionique, il n'est pas nécessaire de modifier même tant soit peu cette opération. Mais on est toujours incertain si la liqueur contient l'un ou l'autre de ces deux acides, parce que cette méthode d'analyse donne bien la quantité de soufre que les acides contiennent, mais ne donne pas la quantité d'oxygène qui est combinée avec le soufre.

On doit effectuer avec beaucoup de soin le lavage du sulfate de baryte au moyen de l'eau bouillante et continuer ce lavage pendant un temps assez long, parce que ce sulfate de baryte est souvent mélangé, dans le précipité, avec une grande quantité d'iodate de baryte peu soluble qui s'est produit par l'action du chlore sur les iodures contenus dans la liqueur. Lorsque le lavage du sulfate de baryte n'a pas été complètement effectué,

on peut le reconnaître à ce que, lorsqu'on le calcine, il se dégage des vapeurs violettes qui indiquent la présence de l'iodate de baryte. Après la calcination, il reste alors avec le sulfate de baryte une certaine quantité de baryte, que l'on peut facilement séparer au moyen de l'acide chlorhydrique étendu.

Enfin la quatrième portion sert à la détermination de l'acide hyposulfurique. On comprend que, pour pouvoir trouver la quantité de cet acide, on a besoin seulement de connaître la quantité totale du soufre : en effet, lorsqu'on en retranche la quantité du soufre des autres acides du soufre déjà déterminés, le soufre qui reste ne peut évidemment appartenir qu'à l'acide hyposulfurique.

On ajoute à cette quatrième portion de l'hydrate de potasse ou de soude, et on évapore le tout. On oxyde au moyen de l'acide nitrique fumant la masse desséchée, ou bien on la traite par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, puis on chauffe jusqu'à ce que la totalité du soufre soit transformée en acide sulfurique, que l'on précipite ensuite au moyen du chlorure de baryum. L'excès de poids du sulfate de baryte obtenu dans cette expérience sur le sulfate de baryte obtenu dans l'analyse de la troisième portion représente l'acide sulfurique, qui s'est formé aux dépens de l'acide hyposulfurique.

On doit rappeler ici que, dans les analyses de ce genre, on admet que le gaz chlore, lorsqu'on le fait passer pendant quelque temps à la température ordinaire dans la dissolution étendue d'un hyposulfate qui est devenu acide, est tout à fait sans action sur l'acide hyposulfurique. Cela n'est pas cependant tout à fait exact, comme on l'a déjà démontré dans la première partie (ANALYSE QUALITATIVE, page 497). — Il est du reste peu supposable que l'acide hyposulfurique, à moins qu'il n'ait été ajouté exprès, puisse se rencontrer dans une même dissolution avec l'acide hyposulfureux, l'acide trithionique ou l'acide tétrathionique.

L'analyse que nous venons d'examiner, présente surtout de l'intérêt au point de vue scientifique : elle a, par suite, moins d'importance que l'analyse des lessives brutes dans la fabrication de la soude (analyse qui doit être fréquemment opérée, bien que ce soit seulement dans un but industriel).

Outre le carbonate de soude qui en constitue la partie principale et l'hydrate de soude, les lessives brutes, telles qu'on les obtient après la séparation du sulfure de calcium par le lessivage de ce sulfure, contiennent encore du sulfate de soude, du sulfite de soude, de l'hyposulfite de soude et du sulfure de sodium ; en outre, il s'y trouve ordinairement du chlorure de sodium, du cyanure de sodium, du silicate de soude et des traces de sesquioxyde de fer, d'alumine et de magnésie.

L'analyse de ces lessives brutes de soude peut très bien, suivant *Weber*, être opérée de la manière suivante :

On prend d'abord un certain poids de la lessive à analyser, et on y détermine la totalité du soufre à l'état de sulfate de baryte, en traitant

cette lessive par un mélange oxydant d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse en y transformant ainsi tout le soufre en acide sulfurique.

Pour effectuer la détermination de l'acide sulfurique, on rend acide une deuxième portion de la lessive en y ajoutant de l'acide chlorhydrique, et, en ayant soin de préserver la liqueur du contact de l'air, on la chauffe dans un ballon jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune odeur d'hydrogène sulfuré, ni d'acide sulfureux (qui se décomposent mutuellement lorsqu'ils se dégagent en même temps). Le sulfure de sodium, ainsi que le sulfite et l'hyposulfite de soude, sont ainsi décomposés : la liqueur dans laquelle il y a du soufre en suspension, et qui par suite est trouble, est filtrée, puis traitée par le chlorure de baryum, qui précipite à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique du sulfate de soude. La séparation du soufre par filtration est à peine nécessaire ; en effet, lorsque le sulfate de baryte a été bien lavé, on peut en séparer le soufre par une faible calcination.

Pour déterminer le sulfure de sodium, on ajoute à une dissolution concentrée de nitrate d'argent un très grand excès d'ammoniaque, et on traite un poids déterminé de la lessive par cette liqueur, en continuant à en ajouter jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité noir, et jusqu'à ce qu'il y ait un petit excès de dissolution d'argent. Comme la liqueur contient un grand excès d'ammoniaque, le sulfure d'argent seul se précipite, tandis que tous les précipités que la dissolution d'argent produirait sans cela, carbonate d'argent, oxyde d'argent, sulfate d'argent, sulfite d'argent, hyposulfite d'argent (qui peut exister dans une dissolution ammoniacale sans se décomposer), chlorure d'argent et cyanure d'argent, restent dissous. En même temps que le sulfure d'argent, il se précipite du soufre lorsque le sulfure de sodium contient un excès de soufre : on doit donc, dans le sulfure d'argent précipité, déterminer la quantité de soufre (page 667). On ne doit pas chauffer le tout à une température quelque peu élevée, parce que, dans une dissolution ammoniacale de sulfite d'argent, l'argent pourrait être précipité ; ce qui ne présente du reste aucun inconvénient, lorsque, dans le sulfure d'argent obtenu, on détermine la quantité du soufre par oxydation.

Pour déterminer la quantité d'acide hyposulfureux, on ajoute à une autre portion de la lessive une dissolution de nitrate d'argent, en continuant à en ajouter tant qu'il se produit un précipité. Il faut employer pour cela une grande quantité de nitrate d'argent, bien que la quantité d'hyposulfite de soude contenue dans la lessive soit très faible. Le précipité que l'on obtient ainsi, et qui contient toutes les combinaisons insolubles ou peu solubles de l'argent, est très considérable. On le laisse reposer pendant environ vingt-quatre heures dans un endroit modérément chaud ; pendant ce temps, l'hyposulfite de soude se décompose entièrement en donnant naissance à du sulfure d'argent. On additionne alors le tout d'un excès d'ammoniaque qui dissout toutes les combinaisons insolubles de l'argent, à l'exception du sulfure d'argent qui s'est produit par l'action du

sulfure de sodium et par la décomposition de l'hyposulfite d'argent. L'excès de poids du sulfure d'argent obtenu dans cette expérience sur celui qui s'est produit par l'action du sulfure de sodium seul, provient de la décomposition de l'hyposulfite d'argent; on peut facilement en déduire la quantité de l'hyposulfite de soude.

La quantité d'acide sulfureux contenue dans la lessive ne peut pas être déterminée autrement que par différence. On a obtenu, à l'état de sulfate de baryte, la totalité du soufre contenu dans la lessive : si on en retranche la quantité du soufre qui s'y trouve à l'état d'acide sulfurique, d'acide hyposulfureux et de sulfure de sodium, il reste seulement la quantité de soufre qui y existe à l'état d'acide sulfureux.

L. — PHOSPHORE.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Dosage de l'acide phosphorique au moyen de l'oxyde de plomb.

La détermination de l'acide phosphorique présente souvent un certain degré de difficulté. On doit, dans cette détermination, plus que dans la détermination des autres substances, modifier le mode d'opérer suivant la nature de la base qui est combinée avec l'acide phosphorique.

On peut déterminer la quantité d'acide phosphorique contenue dans une dissolution dans laquelle il se trouve en outre seulement de l'acide nitrique, en opérant de la même manière que pour l'acide arsénique (page 527) dont l'acide phosphorique se rapproche par beaucoup de propriétés. On ajoute à la dissolution un poids exact d'oxyde de plomb pur récemment calciné (une quantité à peu près quintuple de la quantité d'acide phosphorique que l'on suppose exister dans la dissolution); on évapore le tout jusqu'à siccité, puis on calcine le résidu dans un creuset de porcelaine ou dans un creuset de platine. Si, outre l'acide phosphorique, il existait de l'acide nitrique dans la dissolution, la masse évaporée contient, outre le phosphate de plomb, du nitrate de plomb; or, il peut arriver que, lorsqu'on chauffe, le dernier de ces deux sels décrépite, ce qui pourrait occasionner une perte par projection. On doit, par suite, porter le creuset au rouge naissant en ayant soin de le couvrir de son couvercle. On détermine la quantité de l'acide phosphorique à l'état sec en retranchant du poids de la masse calcinée le poids de l'oxyde de plomb ajouté. — Cette détermination de l'acide phosphorique donne des résultats très exacts; mais elle exige que la dissolution ne contienne aucun acide qui forme avec l'oxyde de plomb une combinaison saline, qui ne puisse pas être transformée par la calcination en oxyde de plomb pur. Elle présente, d'autre part, le grand avantage qu'elle permet de déterminer exactement l'acide phosphorique, quelle que soit la modification sous laquelle il se trouve.

Dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Lorsque, en même temps que l'acide phosphorique, il existe dans la liqueur des substances fixes ou des acides qui donnent avec l'oxyde de plomb des combinaisons salines qui ne peuvent pas être transformées, par la calcination, en oxyde de plomb pur, on détermine la quantité de l'acide phosphorique en le précipitant à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Dans ce but, on ajoute à la liqueur une dissolution de sulfate de magnésie, qui contient une quantité de chlorure d'ammonium assez grande pour que l'ammoniaque ne puisse plus y précipiter d'hydrate de magnésie. Cette dissolution est ensuite additionnée d'ammoniaque libre. Si la liqueur dans laquelle on veut précipiter l'acide phosphorique est acide, on la sursature par l'ammoniaque; si la liqueur est alcaline, lors même qu'elle contient du carbonate alcalin libre, on y ajoute ordinairement tout de suite la liqueur magnésienne. Cela peut être cependant la cause d'erreurs assez fortes. Si, en effet, la quantité de carbonate alcalin fixe est très considérable, il peut décomposer peu à peu une grande quantité du chlorure d'ammonium que l'on a ajouté avec le sulfate de magnésie. Il se sépare alors, outre le phosphate ammoniaco-magnésien, du carbonate de magnésie. On évite l'inconvénient que nous venons d'indiquer, en ayant soin, lorsqu'on veut précipiter l'acide phosphorique dans une dissolution qui contient une grande quantité de carbonate alcalin fixe, de sursaturer cette dissolution au moyen d'un acide, de préférence au moyen de l'acide chlorhydrique, et d'ajouter ensuite de l'ammoniaque en excès, et enfin du sulfate de magnésie et du chlorure d'ammonium.

Le précipité qui s'est produit, ne doit pas être recueilli immédiatement sur un filtre : un contact de deux heures, dans un endroit que l'on maintient à une température d'environ 30 degrés, est, du reste, suffisant pour que tout l'acide phosphorique soit précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Mais on doit éviter de chauffer fortement la liqueur ou de la faire bouillir, parce qu'il pourrait alors se séparer de l'hydrate de magnésie. Le précipité ne doit pas être lavé avec de l'eau pure, mais doit être lavé, comme *Fresenius* l'a conseillé le premier, avec de l'eau à laquelle on ajoute de l'ammoniaque libre, en ayant soin de continuer le lavage jusqu'à ce que quelques gouttes de la liqueur filtrée, évaporées sur une lame de platine, ne donnent plus aucune trace de résidu, ou bien jusqu'à ce qu'une quantité assez considérable de l'eau de lavage ne devienne plus opaline lorsqu'on y ajoute quelques gouttes d'une dissolution de phosphate de soude. On peut indifféremment employer, pour ce lavage, de l'eau ammoniacale chaude ou froide; dans un cas pas plus que dans l'autre, il ne se dissout aucune trace du précipité; en employant de l'eau ammoniacale chaude, on arrive cependant plus rapidement au but. Nous devons rappeler ici que l'eau de lavage doit être formée d'une partie de liqueur ammoniacale étendue de 3 parties d'eau. On doit du reste, dans ce lavage, suivre

les indications détaillées qui ont été données page 45 pour la précipitation de la magnésie au moyen du phosphate de soude et de l'ammoniaque.

Après avoir desséché le précipité, on le calcine; il est ainsi transformé en pyrophosphate de magnésie, dont on déduit la proportion de l'acide phosphorique. La calcination doit être effectuée avec quelques précautions. On ne doit chauffer d'abord que faiblement jusqu'à ce que l'ammoniaque soit chassée, et élever ensuite peu à peu la température de manière à atteindre une température rouge. Si l'on emploie, dès les premiers instants de la calcination, une température rouge intense, le pyrophosphate de magnésie calciné s'agrége fortement, devient souvent gris, et même quelquefois noirâtre, et ne peut plus alors ou ne peut que très difficilement devenir blanc, même par une calcination prolongée, bien que l'air ait entièrement accès sur la masse. Cela provient de ce que, lorsque le phosphate ammoniaco-magnésien précipité contient de petites parcelles du filtre, ou bien lorsqu'il est mélangé avec d'autres matières organiques, elles se carbonisent avant que l'ammoniaque se dégage du sel. Mais si l'on chauffe d'abord faiblement, l'ammoniaque se dégage avant que les substances organiques se carbonisent; et, lorsque leur carbonisation a lieu après la volatilisation de l'ammoniaque, la combustion du charbon au contact de l'air s'opère facilement.

La présence d'une grande quantité de sels ammoniacaux ou d'autres sels n'exerce pas une influence marquée sur la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien: on doit cependant toujours s'abstenir d'en ajouter sans motif. Plus il y a de sels ammoniacaux dans la dissolution (surtout lorsqu'il s'y trouve des acides volatils non organiques), plus il faut de temps pour que la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien soit complète. — Il ne doit, du reste, pas exister dans la dissolution, lorsqu'elle est acide, des bases qui puissent, comme les phosphates alcalino-terreux et les phosphates métalliques par exemple, être précipitées par l'ammoniaque de leurs combinaisons avec l'acide phosphorique, et il n'y a en réalité que les oxydes alcalins qui ne présentent aucun inconvénient pour la production du précipité.

Lorsque, dans une liqueur acide, on veut précipiter l'acide phosphorique par la méthode que nous venons d'indiquer, on ne doit pas, pour sursaturer la liqueur, employer, au lieu d'ammoniaque pure, une dissolution de carbonate d'ammoniaque. Dans ce dernier cas, il se sépare du carbonate ammoniaco-magnésien qui se dépose lentement, recouvre souvent de préférence les parois du vase et donne naissance à des groupes de cristaux qui affectent la forme d'étoiles. Ce carbonate ammoniaco-magnésien peut souvent ne contenir aucune trace d'acide phosphorique; en effet, cet acide ne se sépare à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien que lorsqu'on a ajouté une certaine quantité d'ammoniaque pure.

Dans la détermination de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on doit remarquer que la modification *c* de l'acide phosphorique, qui est, du reste, celle que l'on rencontre le plus fréquem-

ment dans les analyses, peut seule être précipitée complètement de cette manière. Lorsqu'on veut précipiter à l'état de phosphate ammoniacomagnésien les autres modifications de l'acide phosphorique, on doit d'abord les transformer complètement en acide phosphorique *c*.

Cette transformation peut être opérée par deux méthodes : on doit, ou bien faire fondre avec cinq ou six fois autant de carbonate de soude, après en avoir préalablement effectué la dessiccation, la combinaison qui contient l'acide phosphorique sous la modification *a* ou *b*, ou bien faire digérer pendant quelque temps à chaud la combinaison à analyser avec un acide énergique.

En ce qui concerne la première méthode, elle ne réussit surtout que pour les combinaisons des autres modifications de l'acide phosphorique avec les oxydes alcalins et avec les oxydes métalliques, qui sont complètement décomposées par la fusion avec le carbonate de soude ; la base, qui était combinée avec l'acide phosphorique, est donc séparée ainsi complètement de l'acide phosphorique par la fusion avec les carbonates alcalins. Mais cette méthode ne réussit pas pour les combinaisons des acides phosphoriques *a* et *b* avec les oxydes alcalino-terreux, parce que ces combinaisons ne sont décomposées que partiellement par les carbonates alcalins. C'est pour le phosphate *b* de chaux que la décomposition s'opère le moins complètement ; elle est un peu plus complète pour la combinaison de la strontiane, encore plus pour celle de la baryte, et c'est enfin la combinaison de la magnésie qui est le mieux décomposée (Weber).

Mais, même pour le pyrophosphate de magnésie, la transformation totale en acide phosphorique *c* ne réussit pas par la fusion avec du carbonate de soude au-dessus d'une lampe à gaz ou à alcool ordinaire : il est nécessaire d'employer une température plus élevée pour opérer la décomposition complète du sel. Si cependant, au lieu de carbonate de soude, on emploie un mélange d'atomes égaux de carbonate de soude et de carbonate de potasse, qui est beaucoup plus fusible que chacun des deux sels pris séparément, le pyrophosphate peut être transformé complètement, par la fusion au-dessus d'une lampe à gaz, en phosphate de magnésie, que l'on peut, après l'avoir dissous dans un acide, précipiter par l'ammoniaque à l'état de phosphate ammoniacomagnésien, si complètement, que l'on ne peut plus ensuite découvrir dans la liqueur filtrée, ni acide phosphorique, ni magnésie.

On doit encore observer que, pour transformer en phosphates ordinaires les métaphosphates et les pyrophosphates dont on peut facilement opérer au moyen du carbonate de soude la décomposition complète, il faut, dans tous les cas, que la fusion soit complète. En effet, on peut évaporer jusqu'à siccité une dissolution de pyrophosphate de soude avec un grand excès de carbonate de soude et chauffer fortement la masse desséchée, pourvu qu'elle ne soit pas complètement fondue, sans effectuer sa transformation totale en phosphate de soude.

En ce qui concerne la deuxième méthode de transformation des méta-

phosphates et des pyrophosphates en phosphates ordinaires, méthode dans laquelle cette transformation est effectuée au moyen des acides, on peut observer qu'elle n'opère pas cette transformation aussi complètement que la fusion avec le carbonate de soude.

L'acide qui opère le mieux cette transformation, est l'acide sulfurique concentré. On doit verser l'acide sulfurique concentré sur le sel à analyser placé dans une capsule de platine et chauffer le tout pendant une heure à une température très peu élevée. Après le refroidissement, la masse forme souvent un agrégat cristallin que l'on dissout dans l'eau; on le sursature ensuite par l'ammoniaque, puis on y précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On obtient ainsi la totalité de l'acide phosphorique. On ne doit pas chauffer trop fortement après avoir ajouté l'acide sulfurique concentré; il ne faut surtout pas chauffer assez fortement pour qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique, parce qu'il pourrait avec ces vapeurs se dégager de l'acide phosphorique, souvent même en quantités assez considérables (Weber).

Si, au lieu d'acide sulfurique concentré, on emploie l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, une ébullition des métaphosphates et des pyrophosphates avec ces acides prolongée pendant plusieurs heures, ne suffit pas pour y transformer complètement l'acide phosphorique en acide phosphorique *c*. Si on précipite ensuite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on obtient, en pesant le pyrophosphate de magnésie qui s'est produit par la calcination, une quantité de sel inférieure de 1 à 3 pour 100 à la quantité que l'on devrait obtenir.

Cela provient en partie de ce que, d'autre part, l'acide phosphorique de certains phosphates ordinaires est transformé en très petite quantité en acide phosphorique *b* par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique. C'est ce qui a lieu notamment pour les phosphates qui contiennent des bases volatiles comme l'oxyde d'ammonium et l'eau (basique). Si l'on dissout le phosphate ammoniaco-magnésien dans l'un des deux acides indiqués précédemment, si l'on chauffe la dissolution et si on la sursature par l'ammoniaque, la totalité du phosphate ammoniaco-magnésien employé n'est plus précipitée de nouveau; mais il en manque de 1 à 3 pour 100. L'acide a enlevé au sel une partie de la base volatile sans que cette dernière ait été remplacée par de l'eau (basique).

La détermination de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien peut donc souvent ne pas être entièrement exacte. Elle n'est exacte que lorsque l'acide phosphorique *c* est complètement exempt de toute trace des deux autres modifications, ce que l'on ne peut obtenir qu'en opérant de la manière qui a été décrite précédemment, soit en faisant fondre, avec un excès d'oxyde alcalin, soit en traitant par l'acide sulfurique concentré. Si l'on veut, par suite, précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien dans une dissolution dans laquelle l'acide phosphorique se trouve avec un oxyde alcalin, et s'il y a en même temps, dans la dissolution, de l'oxyde alcalin libre ou combiné,

on doit sursaturer la dissolution par l'acide sulfurique étendu, ou par l'acide nitrique et par l'acide chlorhydrique, si, par quelques raisons, l'acide sulfurique ne peut pas être employé; mais on ne doit pas faire bouillir le tout ou maintenir le tout pendant quelque temps en ébullition.

On obtient par conséquent, dans tous les cas, des résultats plus certains et plus exacts lorsqu'on précipite la magnésie que lorsqu'on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, puisque la précipitation de la magnésie peut être opérée au moyen d'une dissolution de phosphate de soude ordinaire, qui contient toujours de l'acide phosphorique c.

Dosage de l'acide phosphorique au moyen du molybdate d'ammoniaque.

On a proposé, dans ces derniers temps, de précipiter de ses dissolutions l'acide phosphorique au moyen du molybdate d'ammoniaque, et cette méthode présente l'avantage que l'on peut, en l'employant, séparer l'acide phosphorique dans des dissolutions chlorhydriques et nitriques, non-seulement lorsqu'il y est en combinaison avec des oxydes alcalins, mais aussi lorsqu'il est en combinaison avec des oxydes alcalino-terreux, avec d'autres oxydes terreux, avec de l'alumine et avec des oxydes métalliques d'espèces très différentes. On prépare, d'après *Sonnenschein*, un molybdate d'ammoniaque tout à fait convenable, en dissolvant une partie d'acide molybdique dans 8 parties de liqueur ammoniacale; on additionne cette dissolution de 20 parties d'acide nitrique, et on ajoute à la dissolution nitrique du phosphate dont on veut déterminer l'acide phosphorique, une quantité de cette liqueur assez considérable pour que la quantité d'acide molybdique soit environ trente ou quarante fois aussi forte que celle de l'acide phosphorique. On fait digérer pendant plusieurs heures, à une température un peu élevée, la liqueur avec le précipité jaune qui s'est produit, et, après avoir recueilli le précipité sur un filtre, on le lave avec la liqueur même qui a servi à opérer la précipitation. Le précipité jaune est ensuite traité sur le filtre par l'ammoniaque qui le dissout : dans la dissolution, on précipite ensuite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Cette méthode ne donne pas des résultats entièrement exacts et ne peut être utilisée avec avantage que lorsqu'on veut déterminer de très petites quantités d'acide phosphorique, et surtout lorsque cet acide phosphorique est en combinaison avec des bases dont l'acide phosphorique ne peut être séparé que difficilement, ou par une méthode compliquée, comme cela se présente pour l'alumine.

On doit cependant remarquer que l'acide phosphorique ordinaire peut seul être séparé au moyen du molybdate d'ammoniaque par la méthode indiquée : on doit par suite, pour déterminer les autres modifications de l'acide phosphorique, commencer par les transformer en acide phosphorique ordinaire. Cette transformation peut, du reste, être effectuée par

une digestion prolongée avec un excès d'acide nitrique. On doit, pour être sûr du résultat, continuer la digestion pendant quelque temps (et il est bon ici de chauffer jusqu'à l'ébullition).—On doit, en outre, ne pas oublier que l'acide arsénique, et même l'acide silicique, peuvent donner un précipité analogue avec l'acide molybdique et l'ammoniaque (ANALYSE QUALITATIVE, page 1030).

D'après *Lipowitz*, on peut aussi déterminer, au moyen du molybdate d'ammoniaque, l'acide phosphorique par méthode volumétrique. On prépare la liqueur d'essai de la manière suivante : on dissout, avec l'aide d'une faible élévation de température, 2 parties d'acide molybdique dans une dissolution de 1 partie d'acide tartrique dans 15 parties d'eau. (Il est cependant à remarquer que le précipité jaune est soluble dans une grande quantité d'acide tartrique.) On ajoute 10 parties de liqueur ammoniacale d'une densité de 0,97, puis 15 parties d'acide nitrique. On chauffe le tout jusqu'à l'ébullition, ce qui détermine la séparation d'une petite partie de l'acide molybdique et on filtre, après avoir laissé refroidir. Cette liqueur reste claire, soit qu'on y ajoute des acides, soit que l'on fasse bouillir, et détermine la précipitation complète de l'acide phosphorique, sans qu'il se sépare en même temps que le précipité une certaine quantité d'acide molybdique libre. On met un volume déterminé de cette liqueur dans une capsule de porcelaine ; on chauffe jusqu'à l'ébullition, et on laisse couler un volume ou un poids déterminé de la liqueur qui contient l'acide phosphorique, en continuant tant qu'il se produit une séparation de sel jaune. On recueille le précipité sur un filtre pesé d'avance ; on le lave avec de l'eau qui contienne $\frac{1}{50}$ d'acide nitrique : on le dessèche à une chaleur très peu élevée et on le pèse. *Lipowitz* admet que le précipité contient 3,607 pour 100 d'acide phosphorique.

Dosage de l'acide phosphorique au moyen du bioxyde d'étain.

A. *Reynoso* a proposé, pour l'analyse quantitative de l'acide phosphorique, une méthode qui s'appuie sur ce que le bioxyde d'étain, lorsqu'il est en combinaison avec l'acide phosphorique, n'est pas soluble dans l'acide nitrique. On traite simultanément, par un excès d'acide nitrique, un poids exactement déterminé d'étain pur (étain en feuilles) et la combinaison phosphorique dont on veut déterminer l'acide phosphorique, puis on fait chauffer le tout. Lorsque l'étain est complètement oxydé, on filtre, et, après avoir lavé, puis desséché le résidu, on le calcine. En retranchant du poids de ce résidu la quantité de bioxyde d'étain qui s'est produite aux dépens de l'étain employé, on obtient la quantité de l'acide phosphorique. La dissolution nitrique contient les bases qui étaient combinées avec l'acide phosphorique.

Lorsqu'on calcine le phosphate de bioxyde d'étain, on doit avoir soin que, pendant la calcination, l'air ait complètement accès, parce que ce sel pourrait facilement être légèrement réduit par toute espèce de gaz carboné.

La cendre du filtre est toujours noire; on doit l'humecter avec de l'acide nitrique, chauffer, puis calciner. Il est aussi convenable de traiter de la même manière le bioxyde d'étain calciné.

On doit observer surtout qu'il faut, pour séparer l'acide phosphorique de la dissolution nitrique, employer une quantité considérable de bioxyde d'étain. Il faut employer plus de 4 à 5 atomes de bioxyde d'étain pour 1 atome ou presque 1 atome d'acide phosphorique, et on doit, pour être plus sûr du résultat, employer une quantité encore plus grande de bioxyde d'étain, huit à dix fois autant que d'acide phosphorique. On doit, en outre, avoir soin que l'étain employé soit complètement pur : en effet, si l'étain contenait de faibles impuretés, cela pourrait être la cause d'erreurs très fortes. Si, outre la combinaison phosphorique, la substance à analyser contenait des chlorures, une petite quantité de bioxyde d'étain pourrait être dissoute par l'acide chlorhydrique que l'acide nitrique a mis en liberté.

Reissig a amélioré cette méthode en s'efforçant de séparer ensuite l'acide phosphorique de sa combinaison avec l'oxyde d'étain, afin de pouvoir le déterminer à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Pour y arriver, on dissout dans l'acide nitrique concentré la combinaison dans laquelle on veut déterminer la quantité d'acide phosphorique; on y ajoute la quantité convenable d'étain en feuilles, et on chauffe pendant plusieurs heures, en continuant jusqu'à ce que le précipité se dépose bien et jusqu'à ce que la liqueur devienne claire. On lave ce précipité de préférence par décantation en faisant passer l'eau de lavage au travers d'un filtre. On transvase ensuite le précipité dans une capsule de platine; on le maintient pendant quelque temps en digestion avec une petite quantité d'une dissolution concentrée d'hydrate de potasse, puis on ajoute de l'eau chaude qui le dissout en donnant naissance à une liqueur claire; on y arrive surtout facilement en n'ajoutant pas une trop grande quantité d'hydrate de potasse. La petite quantité de précipité provenant des décantations et des filtrations successives des eaux mères et des eaux de lavage, est humectée sur le filtre même au moyen d'une dissolution de potasse, dissoute dans l'eau chaude, puis ajoutée à la dissolution du précipité. On sature cette dissolution par le gaz hydrogène sulfuré, puis, après avoir ajouté encore un peu de sulfure d'ammonium de couleur jaune, on sursature la dissolution par l'acide acétique, de manière qu'elle ne présente plus qu'une réaction faiblement acide. Lorsqu'on ne laisse pas le sulfure d'étain se précipiter complètement, les eaux mères et les eaux de lavage ne donnent pas, lorsqu'on les filtre, des liqueurs claires, ce que l'on peut du reste éviter en employant de l'acide sulfurique étendu.

Reissig a, du reste, indiqué la méthode suivante pour éviter le lavage du sulfure d'étain : On opère la précipitation du sulfure d'étain dans un vase de verre spacieux, dans lequel on puisse étendre la liqueur d'une quantité d'eau assez grande pour qu'elle pèse près de 1000 grammes. Après avoir sursaturé par l'acide, on place le ballon sur la balance et on

ajoute une quantité d'eau assez grande pour que le contenu du ballon pèse précisément 1 000 grammes (ou un autre nombre entier de grammes), on agite avec soin et on laisse le tout en contact pendant douze à seize heures, afin de laisser le précipité se déposer complètement. On filtre la liqueur claire qui surnage le précipité, puis on pèse de nouveau le ballon dans lequel se trouve, avec le reste de la liqueur, le sulfure d'étain. On obtient de cette manière la quantité de la liqueur filtrée (dans laquelle on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien); on a, d'autre part, la quantité totale de la liqueur qui s'élève à 1 000 grammes, moins la quantité du sulfure d'étain, que l'on peut déduire avec une exactitude suffisante de la quantité d'étain employée.

Dosage de l'acide phosphorique au moyen du sesquioxyde d'uranium.

On a proposé de doser l'acide phosphorique en le précipitant, au moyen de l'oxyde d'uranium, à l'état de phosphate ammoniaco-uranique, qui est insoluble dans l'acide acétique. C'est *Leconte* qui a proposé le premier l'emploi de cette méthode, qui a été plus tard recommandée de nouveau par *Arendt* et *Knop*. On prépare, pour la détermination de l'acide phosphorique par ce procédé, une dissolution d'acétate d'uranium, en précipitant par l'ammoniaque une dissolution nitrique ou chlorhydrique de sesquioxyde d'uranium et en dissolvant dans l'acide acétique le précipité sans le recueillir sur un filtre. On ajoute à cette dissolution celle qui contient l'acide phosphorique; si cette dernière contient des acides inorganiques (la combinaison doit être dissoute de préférence dans l'acide nitrique ou dans l'acide chlorhydrique), on ajoute de l'acétate de soude. Si l'on chauffe alors jusqu'à l'ébullition, le phosphate ammoniaco-uranique est précipité, tandis que les bases qui étaient combinées avec l'acide phosphorique restent dissoutes, du moins lorsqu'elles sont du nombre des bases dont la composition est représentée par la formule générale RO. Le précipité ne peut être lavé qu'avec difficulté, ainsi du reste que cela a lieu pour presque tous les précipités qui contiennent du sesquioxyde d'uranium; la difficulté que présente le lavage du précipité est un grand inconvénient à cause duquel cette méthode n'est que peu employée. Après avoir desséché le précipité, on le calcine; par la calcination, il perd de l'ammoniaque et se transforme en une combinaison représentée par la formule $2U^2O^3 + P^2O^5$ (le précipité calciné contient presque exactement un cinquième de son poids d'acide phosphorique). Mais comme une petite partie de l'oxyde d'uranium peut être réduite à l'état de protoxyde d'uranium par l'action réductrice des gaz de la flamme, on doit, après la calcination, y ajouter goutte à goutte une petite quantité d'acide nitrique et calciner de nouveau. La cendre du filtre doit être traitée de la même manière.

Dosage de l'acide phosphorique au moyen du sesquioxyde de fer.

On employait autrefois très fréquemment, suivant le conseil de *Berthier*,

pour opérer la détermination de l'acide phosphorique, la méthode que ce chimiste avait proposée pour opérer la détermination de l'acide arsénique et qui a été décrite avec détail, page 537.

Comme on ne peut pas déterminer l'acide phosphorique de la même manière que l'acide arsénique, au moyen du gaz hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux, la méthode de *Berthier* a été trouvée bien plus applicable à la détermination de l'acide phosphorique qu'à la détermination de l'acide arsénique. *Berthier* prescrit d'employer, pour deux parties d'acide phosphorique que l'on suppose dans la liqueur, le sesquioxyde de fer qui provient d'un peu moins d'une partie de fer métallique. Si l'on ajoute à la liqueur une quantité de dissolution de sesquioxyde de fer trop faible, de manière qu'il ne puisse plus se former de phosphate basique de sesquioxyde de fer, le phosphate de sesquioxyde de fer se dissout dans l'ammoniaque.

Cette méthode présente l'avantage manifeste de pouvoir être employée dans plusieurs cas, dans lesquels les autres modes de détermination de l'acide phosphorique ne sont pas applicables ; en effet, on peut l'employer, non-seulement lorsque la liqueur contient de l'acide nitrique, mais aussi lorsqu'elle contient de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et même des oxydes alcalins fixes.

Des expériences exécutées avec soin ont cependant démontré que cette méthode ne donne pas des résultats exacts, même lorsqu'on opère exactement de la manière indiquée. Il existe déjà une différence considérable dans le résultat, suivant que l'on traite par une dissolution de sesquioxyde de fer et par l'ammoniaque les différentes modifications de l'acide phosphorique. Si l'on ajoute à une dissolution dans laquelle il existe de l'acide phosphorique ordinaire, une dissolution de sesquioxyde de fer, qui contient en fer métallique la moitié du poids de l'acide phosphorique, et si on sursature ensuite par l'ammoniaque, la liqueur filtrée est encore colorée en jaune. Si l'on ajoute même encore une fois autant de sesquioxyde de fer, et si l'on sursature de nouveau par l'ammoniaque, la liqueur filtrée est presque incolore ; mais si on y ajoute du sulfure d'ammonium, elle devient verte, sinon immédiatement, du moins au bout d'une demi-heure et laisse déposer au bout de quelque temps des flocons noirs de sulfure de fer.— Si, en outre, on lave le précipité avec de l'eau froide, l'eau de lavage ne tarde pas à couler au travers du filtre avec une couleur jaune, ce qui a lieu à un degré encore bien plus prononcé lorsqu'on emploie, pour eau de lavage, de l'eau ammoniacale ; l'eau de lavage finit même alors par couler au travers du filtre avec une couleur rouge foncé.

Lorsque la dissolution contient de l'acide pyrophosphorique, il faut employer une quantité encore plus grande de sesquioxyde de fer, pour séparer de la liqueur au moyen de l'ammoniaque, l'acide à l'état de combinaison avec le sesquioxyde de fer. Il faut souvent alors une quantité de fer huit à dix fois plus grande que celle indiquée par *Berthier*. On obtient enfin dans ce cas une liqueur qui, lorsqu'elle a été séparée par filtration du précipité exces-

sivement volumineux, qui s'est produit, paraît claire et incolore ; mais si on lave le précipité, l'eau de lavage qui passe au travers du filtre est de nouveau colorée, et elle est souvent d'une couleur rouge foncé. Si on effectue le lavage au moyen d'eau bouillante, l'eau de lavage coule d'abord claire au travers du filtre, mais, dès que l'eau qui est en contact avec le précipité commence à se refroidir, l'eau de lavage qui s'écoule, se colore d'abord en jaune, puis en rouge foncé.

Si l'on ajoute la dissolution nitrique de sesquioxyde de fer à la dissolution d'un pyrophosphate, à la dissolution de pyrophosphate de soude par exemple, il se produit, même lorsque la dissolution de sesquioxyde de fer contient beaucoup d'acide nitrique libre, un précipité blanc qui ne se dissout pas, même lorsqu'on ajoute une grande quantité d'acide nitrique, mais qui est soluble dans l'acide chlorhydrique. Par la sursaturation au moyen de l'ammoniaque, il se produit une dissolution rouge, entièrement claire, lorsqu'on n'a pas employé une quantité de sesquioxyde de fer plus grande que celle qui avait été prescrite par *Berthier*. Ce n'est que lorsqu'on a ajouté une quantité bien plus grande encore de sesquioxyde de fer que l'ammoniaque produit un précipité brun-rouge. Si l'on ajoute une dissolution nitrique de sesquioxyde de fer à la dissolution d'un phosphate ordinaire, il ne se produit pas de précipité : ce n'est que par la sursaturation au moyen de l'ammoniaque, qu'il se précipite du phosphate de sesquioxyde de fer.

Il résulte de là que la méthode de *Berthier* ne peut pas être employée, du moins dans des analyses exactes.

Kobell a apporté à la méthode indiquée par *Berthier*, pour opérer la séparation quantitative de l'acide phosphorique, une modification heureuse, analogue à celle qu'il a indiquée pour la séparation de l'acide arsénique par le même procédé. Cette méthode, ainsi modifiée, permet de séparer en même temps l'acide phosphorique de tous les oxydes qui ne sont pas précipités de leurs dissolutions par le carbonate de baryte. Cette méthode modifiée a été décrite avec détail, page 538.

On peut cependant très bien se servir, pour déterminer l'acide phosphorique, d'une dissolution nitrique de sesquioxyde de fer, ou d'une dissolution de sesquichlorure de fer qui contiennent une quantité connue de fer, en opérant de la manière suivante : On ajoute à la liqueur qui contient l'acide phosphorique, ou à la dissolution chlorhydrique ou nitrique de la combinaison phosphorique, la dissolution de sesquioxyde ou de sesquichlorure de fer qui contient une quantité de fer exactement déterminée. On sature presque entièrement, mais non entièrement, l'acide libre par un carbonate ou un hydrate alcalin ; on ajoute une quantité d'acétate de soude qui ne doit pas être trop faible, puis on fait bouillir. Si l'on a ajouté une quantité convenable de sesquioxyde de fer et d'acétate de soude, la totalité de l'acide phosphorique et du sesquioxyde de fer est précipitée à l'état de phosphate basique de sesquioxyde de fer, mélangé avec de l'acétate basique de sesquioxyde de fer, tandis que la liqueur filtrée est com-

plètement incolore et ne contient pas de sesquioxyde de fer. On filtre aussitôt après avoir fait bouillir, pendant que le tout est encore chaud, et on lave avec de l'eau bouillante, à laquelle on a ajouté une petite quantité d'acétate de soude, ou mieux d'acétate d'ammoniaque. Après avoir desséché le précipité, on le calcine dans un creuset de platine; on ajoute la cendre du filtre au résidu de la calcination; on humecte le tout avec de l'acide nitrique; on chauffe légèrement jusqu'à ce que l'acide soit presque entièrement chassé, puis on calcine. Si, dans cette opération, le poids a augmenté, on doit recommencer jusqu'à ce que le poids ne se modifie plus. Si on retranche de ce poids celui du sesquioxyde de fer qui est connu, on obtient celui de l'acide phosphorique.

Lorsque la quantité du sesquioxyde de fer est trop faible, par rapport à celle de l'acide phosphorique, ou lorsqu'on a ajouté une trop petite quantité d'acétate de soude, il peut arriver qu'une petite quantité de sesquioxyde de fer reste dissoute, et la liqueur filtrée peut alors présenter une coloration légèrement brunâtre. Une trop grande quantité de sesquioxyde de fer ne présente, du reste, aucun autre inconvénient que d'augmenter beaucoup la masse du précipité, ce qui rend son lavage plus difficile. Quoi qu'il en soit, le précipité doit être d'une couleur rouge-brunâtre, précisément comme l'hydrate de sesquioxyde de fer lorsqu'il est seul.

Cette méthode s'appuie sur ce que le phosphate de sesquioxyde de fer, lorsqu'il a été chauffé, n'est pas soluble dans l'acide acétique. Elle permet de séparer l'acide phosphorique de la plupart des bases. En effet, outre le phosphate de sesquioxyde de fer, il n'y a guère que le phosphate d'alumine et le phosphate de plomb qui soient insolubles dans l'acide acétique.

C'est *Schulz* à qui nous sommes redevables de cette méthode, mais elle a été modifiée, après lui, par d'autres chimistes qui en ont fréquemment fait l'application: parmi ces chimistes, nous citerons notamment *Fresenius*, qui a proposé la marche que nous venons d'indiquer.

Weeren a apporté à cette méthode une autre modification, qui consiste à dissoudre dans l'acide nitrique la combinaison phosphorique, qui ne doit contenir que des bases fortes, mais ne doit pas contenir de bases faibles. Il ajoute à la dissolution une dissolution de nitrate de sesquioxyde de fer qui contienne une proportion connue de fer; il évapore le tout jusqu'à siccité, et il chauffe à une température de 160 degrés le résidu de la dessiccation en continuant jusqu'à ce qu'il ne se volatilise plus aucune vapeur d'acide nitrique. Il traite alors le résidu par l'eau chaude, qui dissout les combinaisons non décomposées de l'acide nitrique avec les bases fortes qui étaient combinées avec l'acide phosphorique; le résidu, après avoir été lavé, n'est plus alors composé que de phosphate de sesquioxyde de fer mélangé avec du sesquioxyde de fer: après l'avoir calciné, puis pesé, on peut facilement en déduire le poids de l'acide phosphorique, puisqu'on connaît celui du sesquioxyde de fer. On ne doit cependant pas préférer ce mode d'opérer à celui qui été décrit auparavant, parce qu'il est difficile de

chauffer la masse desséchée obtenue par l'évaporation de la dissolution nitrique, de manière que les bases fortes n'aient pas encore perdu leur acide nitrique, et que le sesquioxyde de fer, au contraire, en ait perdu une quantité assez grande pour qu'il soit devenu complètement insoluble dans l'eau. En outre, il ne doit exister, dans la dissolution, outre l'acide nitrique, aucun autre acide fort comme l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique.

Dosage de l'acide phosphorique au moyen des oxydes alcalino-terreux et de l'oxyde de plomb.

Souvent autrefois, pour précipiter l'acide phosphorique de ses dissolutions et pour en déterminer la quantité, on employait les dissolutions de chlorure de calcium et de chlorure de baryum, ou bien les dissolutions de nitrate de baryte et de nitrate de chaux, ainsi que les dissolutions de nitrate et d'acétate de plomb.

On ne peut employer ainsi les bases alcalino-terreuses pour précipiter l'acide phosphorique que lorsqu'il est combiné avec les oxydes alcalins ; les sels de plomb peuvent aussi être employés même lorsque l'acide phosphorique est uni avec d'autres bases.

Pour pouvoir précipiter dans des dissolutions l'acide phosphorique au moyen des sels de chaux et de baryte, il faut que les dissolutions soient neutres. Si elles sont acides, on les sature, ou même on les sursature par l'ammoniaque, et on y ajoute ensuite la dissolution du précipitant. Le précipité, surtout lorsque, pour opérer la précipitation, on a ajouté une grande quantité du précipitant, doit être filtré rapidement et préservé autant que possible du contact de l'air (afin d'éviter qu'il soit mélangé avec du carbonate de chaux ou de baryte), à moins que l'on n'ait eu soin de chasser l'excès d'ammoniaque en faisant chauffer le tout. L'acide phosphorique, pour qu'on puisse le précipiter de cette manière, doit être à l'état d'acide phosphorique ordinaire. S'il est à l'état d'acide métaphosphorique, ou à l'état d'acide pyrophosphorique, on doit le transformer en acide phosphorique ordinaire.

Nous verrons plus loin que ces précipités présentent une composition constante lorsqu'ils sont produits par un excès d'ammoniaque. Mais, malgré cela, on n'emploie que rarement les oxydes alcalino-terreux pour effectuer la précipitation de l'acide phosphorique, parce qu'on ne peut séparer ainsi de l'acide phosphorique que les oxydes alcalins.

Les sels de plomb sont, dans un grand nombre de cas, bien plus convenables à employer que les sels alcalino-terreux pour la détermination de l'acide phosphorique. Comme le phosphate de plomb est insoluble dans l'acide acétique, non-seulement on peut précipiter complètement l'acide phosphorique à l'état de phosphate de plomb en dissolvant dans l'acide acétique les combinaisons de l'acide phosphorique avec la plupart des bases et en ajoutant ensuite une dissolution d'acétate de plomb, mais on

peut ajouter ce dernier réactif à une dissolution nitrique des phosphates, puis additionner le tout d'acétate de soude et opérer ainsi la précipitation complète du phosphate de plomb. On peut séparer de cette manière l'acide phosphorique de la plupart des bases : en effet, presque tous les phosphates sont solubles dans l'acide acétique. Il n'y a guère que le sesquioxyde de fer et l'alumine qui ne puissent pas être séparés de l'acide phosphorique au moyen de l'oxyde de plomb.

Il est cependant aussi nécessaire de déterminer dans le phosphate de plomb que l'on a préalablement desséché, calciné faiblement, puis pesé, la quantité d'oxyde de plomb qu'il contient, pour pouvoir obtenir la quantité d'acide phosphorique. C'est pour cela que cette méthode est bien moins employée actuellement qu'autrefois. On doit rappeler ici qu'il ne doit pas exister d'acide chlorhydrique, ni de chlorures, dans la dissolution dans laquelle on veut précipiter l'acide phosphorique au moyen d'une dissolution d'oxyde de plomb. En effet, s'il en était ainsi, le phosphate de plomb contiendrait encore, même après un lavage prolongé, du chlorure de plomb dont on devrait déterminer la quantité.

Autrefois on séparait, au moyen de l'oxyde de plomb, l'acide phosphorique des bases avec lesquelles il était combiné, en ajoutant à la dissolution nitrique de la combinaison une dissolution de nitrate de plomb, et en évaporant le tout jusqu'à siccité pour chasser l'acide nitrique libre. Si l'on traite par l'eau la masse desséchée, cette eau dissout seulement l'excès de nitrate de plomb et les bases qui étaient antérieurement combinées avec l'acide phosphorique, et qui sont maintenant combinées avec l'acide nitrique, tandis que le phosphate de plomb reste insoluble. Mais on doit y déterminer également la quantité de plomb qu'il contient. Pour déterminer la quantité de la base, on doit d'abord séparer de la liqueur filtrée l'oxyde de plomb qui s'y trouve.

Dosage de l'acide phosphorique par méthodes volumétriques.

On a proposé plusieurs méthodes qui donnent de bons résultats entre les mains de chimistes expérimentés pour doser l'acide phosphorique par méthode volumétrique. La méthode la plus usitée est celle qui a été proposée par *Liebig*, et dont il s'est servi pour la détermination de l'acide phosphorique contenu dans l'urine. Elle s'appuie sur l'insolubilité du phosphate de sesquioxyde de fer dans l'acide acétique. On ajoute à la dissolution, si elle est neutre, de l'acide acétique, ou bien, si elle est acide, de l'acétate de soude, puis on additionne le tout d'une certaine quantité de dissolution de sesquichlorure neutre de fer ou de sulfate double de fer et d'ammoniaque (alun ammoniaco-ferrique) d'un titre déterminé, en continuant jusqu'à ce que la précipitation du phosphate de sesquioxyde de fer (qui a toujours pour composition $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{P}^2\text{O}^5$) soit complète. Mais la plus grande difficulté que présente ce mode de dosage de l'acide phosphorique, est précisément de déterminer le moment où la précipitation est complète. Pour y arriver,

Liebig met une goutte d'une dissolution de ferrocyanure de potassium sur du papier blanc à filtre et la laisse s'étendre; il place ensuite sur ce papier un second morceau de papier à filtre et y met avec une baguette de verre une goutte de la liqueur à essayer qui, abandonnant le phosphate de sesquioxyde de fer en suspension, pénètre au travers du papier placé au-dessus de l'autre et arrive au contact du ferrocyanure de potassium que contient le papier placé au-dessous de l'autre. Tant que la liqueur dont on fait ainsi l'essai tient en dissolution un sel de sesquioxyde de fer, il se produit sur le papier placé au-dessous une tache de bleu de Prusse. Cet essai est absolument nécessaire, parce que le précipité de phosphate de sesquioxyde de fer se dépose très lentement.

Une modification de cette méthode qui présente cependant l'inconvénient d'exiger plus de temps, est celle qui a été proposée par *Raewsky*. On ajoute à la dissolution qui contient l'acide phosphorique, de l'acide acétique ou de l'acétate de soude, suivant qu'elle est neutre ou acide, puis on additionne le tout d'un excès aussi peu considérable que possible d'une dissolution de sesquioxyde de fer. On recueille sur un filtre le précipité de phosphate de sesquioxyde de fer et on le lave avec de l'eau à la température ordinaire. On le dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique, puis on détermine dans la dissolution le fer au moyen de l'hypermanganate de potasse (page 137). De la quantité de sesquioxyde de fer obtenue, on déduit par le calcul la quantité d'acide phosphorique. — Il est nécessaire que, dans la liqueur à essayer, l'acide phosphorique ne se trouve qu'en présence de bases qui forment avec l'acide phosphorique des combinaisons qui soient solubles dans l'acide acétique.

SÉPARATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Séparation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate de protoxyde de mercure ou à l'état de phosphate d'oxyde d'argent.

1° *Séparation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate de protoxyde de mercure.* — Comme l'acide phosphorique forme des combinaisons insolubles tant avec le protoxyde de mercure qu'avec l'oxyde d'argent, on a proposé d'utiliser les dissolutions nitriques de ces deux oxydes pour effectuer la séparation de l'acide phosphorique. Mais l'opération doit être conduite avec soin : en effet, en présence de quantités même peu considérables d'acide nitrique libre, une petite quantité de ces phosphates peut se dissoudre.

La séparation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate de protoxyde de mercure est, du reste, celle qui mérite le plus d'être recommandée, parce que, en l'employant, on peut facilement déterminer avec exactitude, tant la quantité des bases qui étaient combinées avec l'acide phosphorique que la quantité de l'acide phosphorique lui-même.

Pour séparer des bases l'acide phosphorique à l'état de phosphate de

protoxyde de mercure, on peut opérer de deux manières différentes : dans les deux cas, on dissout dans l'acide nitrique la combinaison phosphorique à analyser, ou bien on évapore ensuite jusqu'à siccité la dissolution avec du mercure métallique, ou bien on la neutralise exactement par l'hydrate de potasse ou l'hydrate de soude, et on y précipite ensuite l'acide phosphorique au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure.

Dans presque tous les cas, c'est le premier des deux modes d'opérer qui est le plus convenable : On met la dissolution nitrique de la combinaison phosphorique à analyser dans une petite capsule de porcelaine qui, cependant, ne doit pas être trop petite, afin qu'il ne puisse rien se perdre par les soubresauts qui se produisent pendant l'évaporation, puis on ajoute du mercure distillé en assez grande quantité pour qu'il y en ait toujours une certaine portion qui ne soit pas dissoute par l'acide nitrique; cette quantité ne doit ordinairement pas être considérable.

On évapore le tout au bain-marie jusqu'à complète siccité. Si la masse desséchée sent encore à chaud l'odeur de l'acide nitrique libre, cela indique que la masse en contient encore une certaine quantité; cependant on ne peut pas séparer complètement cet acide nitrique en continuant à chauffer au bain-marie, bien que ce soit une des conditions indispensables pour qu'on puisse réussir à opérer ainsi la séparation complète de l'acide phosphorique et des bases avec lesquelles il était combiné. On verse, dans ce cas, une petite quantité d'eau sur la masse desséchée et on évapore de nouveau au bain-marie jusqu'à complète siccité. Il est bon de verser encore une fois de l'eau sur la masse desséchée, d'évaporer ensuite de nouveau au bain-marie, et de recommencer jusqu'à ce que la masse desséchée ne sente plus à la température du bain-marie l'odeur de l'acide nitrique, et jusqu'à ce qu'une baguette de verre humectée avec de l'ammoniaque ne détermine plus la formation d'aucune fumée lorsqu'on l'approche de la masse desséchée. Il n'est, du reste, pas nécessaire d'ajouter chaque fois beaucoup d'eau à la masse desséchée, on n'a besoin que de l'humecter; les évaporations répétées jusqu'à complète siccité n'exigent alors que peu de temps.

On traite par l'eau froide ou par l'eau chaude la masse desséchée ainsi obtenue, puis on recueille le résidu sur un filtre aussi petit que possible; on lave ensuite ce résidu avec de l'eau froide ou chaude, en ayant soin de continuer le lavage jusqu'à ce que, en évaporant sur une lame de platine la liqueur filtrée et en calcinant la masse évaporée, il ne reste aucun résidu. Ordinairement, on obtient par l'évaporation un résidu très abondant, formé de nitrate de protoxyde de mercure, mais ce résidu disparaît complètement par la calcination.

La totalité de l'acide phosphorique contenu dans la combinaison à analyser se trouve dans le résidu insoluble. Ce résidu contient, outre le phosphate de protoxyde de mercure, du nitrate de protoxyde de mercure et une petite quantité de mercure métallique. Par l'action de l'eau, il s'est

produit, malgré la présence du mercure métallique, une certaine quantité de sel de bioxyde de mercure qui, par un lavage très prolongé avec de l'eau chaude, peut donner de l'oxyde rouge de mercure à l'état isolé.

Une longue pratique a démontré que la méthode suivante est la plus convenable pour déterminer dans ce résidu l'acide phosphorique qu'il contient: On dessèche bien les sels de mercure avec le filtre sur lequel on les a recueillis; on enlève ensuite du filtre la masse saline, on introduit cette masse dans un creuset de platine, et on la mélange avec un excès de carbonate de soude anhydre bien pulvérisé. Au lieu de carbonate de soude pur, il vaut mieux employer un mélange d'atomes égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude, que l'on peut amener à fusion au moyen d'une température moins élevée que le carbonate de soude pur. On pratique une cavité dans le mélange; on replie le filtre sur lui-même, de manière à en former une petite boule que l'on place dans la cavité; on recouvre la boule avec le mélange et on étend sur le tout une couche de carbonate de soude; on chauffe ensuite le creuset pendant quelque temps, environ une demi-heure, à une température modérée, sous le manteau d'une bonne cheminée, en ayant soin surtout que la température ne s'élève pas jusqu'au rouge, et que le contenu du creuset n'entre pas en fusion. On opère ainsi la volatilisation de la totalité du mercure métallique et des sels de mercure, à l'exception du phosphate de protoxyde de mercure. On soumet ensuite le tout à l'action d'une chaleur intense, aussi intense qu'on peut l'obtenir au moyen d'une lampe à gaz ou d'une lampe à double courant contenant de l'alcool concentré. Comme le volume de la masse a déjà considérablement diminué pendant la première calcination, on n'a plus à craindre que la masse, en se boursoufflant, passe par-dessus les bords du creuset. La masse fondue est traitée par l'eau chaude; elle s'y dissout complètement lorsqu'on a opéré avec soin et lorsque la combinaison ne contenait pas de fer. On sursature la dissolution par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique et on ajoute du sulfate de magnésie, du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque pour précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Si, dans la calcination du mélange de sels de mercure et de carbonate alcalin, on n'opère pas précisément de la manière indiquée, on peut facilement obtenir des résultats erronés. Si, notamment, on ne dessèche pas complètement le filtre avec son contenu avant d'effectuer le mélange avec le carbonate alcalin, ou si on expose tout de suite la matière à un feu trop intense, il se produit un fort boursoufflement. Tandis que, par l'action d'une faible chaleur sur le mélange lorsqu'il est entièrement sec, l'acide nitrique se dégage sans agir sur le carbonate alcalin, il se produit, lorsque la masse est humide et lorsqu'on chauffe fortement, une décomposition qui est accompagnée d'un fort boursoufflement. Le nitrate alcalin qui a d'abord pris naissance, se décompose par l'action ultérieure de la chaleur et attaque le creuset de platine. Il se produit de l'oxyde de platine,

et le creuset peut perdre ainsi quelques centigrammes, souvent même quelques décigrammes de son poids. Lorsqu'on dissout ensuite la masse dans l'eau, il reste comme résidu une poudre noire, insoluble, qui n'est que peu soluble dans l'acide chlorhydrique. On lave cette poudre avec de l'eau pure, à moins que la combinaison à analyser ne contienne du sesquioxyde de fer. Si on calcine les sels de mercure seuls sans les mélanger avec du carbonate de soude, la masse qui reste dans le creuset après la calcination, et qui contient l'acide phosphorique de la substance à analyser, retient toujours une quantité notable de mercure, même lorsque le creuset a été maintenu pendant longtemps exposé à une chaleur très intense. Par une chaleur de plus en plus intense, le mercure finit bien par se volatiliser; mais il se volatilise en même temps de l'acide phosphorique.

La liqueur que l'on a séparée du phosphate de protoxyde de mercure par filtration, tient en dissolution les bases qui étaient combinées avec l'acide phosphorique, et qui sont maintenant combinées avec l'acide nitrique, et en outre une grande quantité de nitrate de protoxyde de mercure et une petite quantité de nitrate de bioxyde de mercure. On ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur : si le précipité qui se produit ainsi, est très considérable, on le filtre et on le lave. Par la calcination, le protochlorure de mercure ne laisse aucun résidu; mais si le précipité de protochlorure de mercure est peu considérable, on peut ajouter immédiatement de l'ammoniaque à la liqueur. Il se produit ainsi un précipité noir, et en même temps une substance blanche qui est du chloro-amidure de mercure. Cette méthode ne peut, du reste, être employée que lorsque la substance à analyser ne contient aucune base qui puisse être précipitée par l'ammoniaque. Dans le cas contraire, si, par exemple, il y avait du sesquioxyde de fer, le précipité en contiendrait. On doit filtrer et laver le précipité rapidement, et en ayant soin de le tenir à l'abri du contact de l'air, afin qu'il ne se sépare pas de carbonate de chaux, lorsqu'on se trouve en présence de cette base; ou bien on doit chauffer jusqu'à ce que l'ammoniaque libre se soit volatilisée. Lorsqu'il y a de la magnésie, il est bon d'ajouter à la liqueur une certaine quantité de chlorure d'ammonium et de chauffer ensuite le tout, afin que cette magnésie ne soit pas ultérieurement précipitée en partie par l'ammoniaque.

Si, par l'action de l'acide nitrique et du mercure métallique sur la combinaison phosphorique, la décomposition s'est opérée complètement, le précipité très considérable qui se produit par l'action de l'ammoniaque, ne laisse souvent comme résidu, lorsqu'on le calcine, que quelques milligrammes de sesquioxyde de fer, lorsqu'il s'en trouvait dans la combinaison; mais s'il reste un résidu plus considérable (s'élevant souvent à quelques décigrammes), cela indique que, dans la décomposition, on n'a pas observé les précautions convenables et que tout l'acide nitrique n'a pas été évaporé. Il est en outre possible que l'on ait employé, pour dissoudre la combinaison phosphorique, une quantité trop faible d'acide nitrique,

de telle sorte qu'il pourrait s'être produit une quantité de protoxyde de mercure trop petite pour pouvoir séparer entièrement l'acide phosphorique. Ce résidu est ordinairement formé de phosphate de chaux, de phosphate de magnésie et de sesquioxyde de fer.

Dans tous les cas, il faut avoir soin de ne pas jeter, après l'avoir lavé, le précipité obtenu par l'action de l'ammoniaque, mais de le calciner après l'avoir desséché, afin de pouvoir soumettre le résidu à un examen plus exact. Si ce résidu est formé de phosphates terreux, on doit le soumettre à un nouveau traitement par le mercure et l'acide nitrique. S'il est formé de carbonate de chaux ou de magnésie, on n'a besoin que de le dissoudre dans l'acide chlorhydrique et de l'ajouter à la liqueur qui a été séparée du précipité produit par l'ammoniaque.

Comme il peut quelquefois arriver, lorsqu'on n'opère pas avec soin, que le résidu puisse contenir des phosphates terreux, on ne doit pas, après avoir effectué la précipitation par l'ammoniaque, ajouter encore de l'acide oxalique dans l'intention de précipiter toute la chaux, afin d'obtenir ensuite du carbonate de chaux par la calcination du précipité.

On comprend bien que la calcination doit être opérée sous le manteau d'une cheminée d'un bon tirage, afin que l'on ne soit pas incommodé par les vapeurs mercurielles.

Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du précipité, on sépare les unes des autres les bases, oxydes alcalins, chaux, magnésie et oxydes métalliques, par les méthodes connues.

On peut aussi, dans la dissolution des nitrates, séparer le mercure en évaporant à siccité la dissolution dans une capsule de platine et en calcinant dans un creuset de platine le résidu de l'évaporation. Dans beaucoup de cas, cette méthode est bien plus simple et bien plus convenable. On évite ainsi la grande quantité de sel ammoniacal qu'il faudrait introduire dans la dissolution pour y effectuer la séparation du mercure, et dont la volatilisation présenterait beaucoup de difficultés.

On doit cependant observer ici que si, outre les nitrates terreux, il y a aussi des nitrates alcalins, on doit, en calcinant le résidu de l'évaporation, y ajouter de petites quantités de carbonate d'ammoniaque solide, pour transformer en carbonates alcalins les oxydes alcalins libres, qui ont pris naissance par la décomposition des nitrates alcalins. Si l'on néglige cette précaution, le creuset est fortement attaqué.

On dissout dans l'acide nitrique le résidu de la calcination et on sépare les bases les unes des autres par les méthodes connues.

En opérant la détermination de l'acide phosphorique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure par la méthode que nous venons d'indiquer, on ne doit pas négliger les précautions suivantes : On doit ajouter à la dissolution nitrique de la combinaison phosphorique une quantité de mercure métallique assez grande pour que l'on puisse observer encore nettement des globules de mercure dans la masse desséchée. Si l'on ne peut pas en observer, on doit ajouter de l'eau et un peu de mercure à la masse

desséchée et évaporer de nouveau au bain-marie. L'évaporation doit, et cela est incontestablement nécessaire au succès de l'expérience, être effectuée au bain-marie et non à feu nu. Si l'on évaporait à feu nu, on ne pourrait pas régulariser complètement la température, et si, même pendant un court espace de temps seulement, la chaleur dépassait la température de l'eau bouillante, une certaine quantité de nitrates pourrait être décomposée, et il pourrait se perdre une petite quantité d'acide nitrique. Lorsqu'on traiterait ensuite par l'eau, le nitrate basique ou l'oxyde pourraient rester à l'état insoluble avec le phosphate de protoxyde de mercure. En effet, à la température de l'eau bouillante, les nitrates qui contiennent des bases fortes, ne se décomposent pas.

Par la méthode que nous venons de décrire, les combinaisons phosphoriques peuvent être décomposées de telle manière que l'on peut obtenir les bases exemptes de toute trace d'acide phosphorique, tandis que d'autre part, on peut avoir l'acide phosphorique exempt de toute trace des bases avec lesquelles il était combiné, ce qui n'est pas possible par les méthodes examinées antérieurement. Toutes les bases forment avec l'acide nitrique des sels neutres solubles qui peuvent, par suite, être séparés au moyen de l'eau du phosphate de protoxyde de mercure insoluble. Cette méthode présente, en outre, le grand avantage qu'elle permet d'analyser les combinaisons de l'acide phosphorique, quelle que soit la modification sous laquelle l'acide phosphorique s'y trouve. En effet, par la dissolution de la combinaison phosphorique dans l'acide nitrique et par l'évaporation de la dissolution nitrique, toutes les modifications de l'acide phosphorique sont transformées en acide phosphorique ordinaire.

Ce n'est que pour l'analyse des combinaisons de l'acide phosphorique avec les bases dont la basicité est tout à fait faible que l'on doit modifier cette méthode. Parmi les combinaisons de l'acide phosphorique avec les bases de cette espèce que l'on rencontre le plus fréquemment, nous devons surtout nous occuper du phosphate de sesquioxyde de fer et du phosphate d'alumine. Si les bases de ces combinaisons sont unies à l'acide nitrique, les nitrates produits ne peuvent pas être évaporés au bain-marie, sans perdre une portion de leur acide et devenir en grande partie insolubles dans l'eau.

La modification que la méthode doit subir lorsqu'il y a du sesquioxyde de fer, n'est pas importante; mais, lorsqu'il y a de l'alumine, la même méthode ne peut pas être employée.

Lorsque, après avoir ajouté de l'acide nitrique et du mercure à une combinaison phosphorique qui contient du fer, on évapore le tout, et lorsqu'on traite par l'eau le résidu de l'évaporation, la plus grande partie du sesquioxyde de fer reste à l'état insoluble avec le phosphate de protoxyde de mercure et une petite partie seulement se dissout avec les nitrates. On filtre et on lave à la manière ordinaire : on détermine dans la dissolution le sesquioxyde de fer avec les autres bases et on fait fondre le résidu insoluble avec un carbonate alcalin. Lorsqu'on traite la masse fondue par l'eau,

il reste comme résidu insoluble du sesquioxyde de fer qui est entièrement exempt d'acide phosphorique, et la totalité de l'acide phosphorique se dissout sous forme de combinaison avec l'oxyde alcalin.

Si la fusion avec le carbonate alcalin a été opérée avec les précautions qui viennent d'être décrites, le sesquioxyde de fer obtenu se dissout dans l'acide chlorhydrique sans laisser de résidu et peut ensuite être précipité de la dissolution au moyen de l'ammoniaque. Mais quelquefois, lorsque, dans le traitement par les carbonates alcalins, on a opéré sans précaution et lorsqu'on a de prime abord chauffé trop fortement, il reste, comme résidu insoluble, une poudre rouge-brunâtre qui, même après une longue digestion, ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique et qui est composée d'oxyde de platine. Il y en a cependant une petite partie qui se dissout dans l'acide avec le sesquioxyde de fer. Le sesquioxyde de fer peut du reste, malgré la présence du platine, être précipité par l'ammoniaque sans que le précipité contienne du platine : il est seulement nécessaire d'employer, pour opérer la précipitation, une quantité un peu grande d'ammoniaque. Le précipité est alors d'une couleur rouge-brun foncé pur et tout le chlorure ammoniaco-platinique reste dissous dans l'excès d'ammoniaque ; la liqueur, filtrée et séparée ainsi du sesquioxyde de fer, est incolore et donne avec le sulfure d'ammonium un précipité rouge de sang qui est soluble dans un grand excès de sulfure d'ammonium.

Lorsqu'il y a du phosphate d'alumine, l'analyse est plus compliquée, comme nous le montrerons plus loin lorsqu'il sera question de la séparation de l'acide phosphorique et de l'alumine.

L'expérience a montré que cette méthode de séparation de l'acide phosphorique à l'état de combinaison avec le protoxyde de mercure, est positivement la plus convenable. Nous avons indiqué précédemment qu'on peut lui apporter une modification qui consiste à saturer exactement par un hydrate alcalin la dissolution nitrique de la combinaison phosphorique à analyser, et à précipiter ensuite de la dissolution l'acide phosphorique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure. Bien que la méthode ainsi modifiée ne donne pas en général des résultats aussi certains que la méthode décrite, on peut quelquefois l'employer dans des cas où cette dernière ne peut pas être appliquée, et, par exemple, pour la séparation de l'acide phosphorique et de l'alumine.

Nous entrerons, du reste, dans plus de détail sur ce sujet dans ce qui va suivre en traitant de la séparation de l'acide phosphorique et des différentes bases.

2° *Séparation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'argent.* — On peut, en opérant de la même manière que lorsqu'on se sert de mercure métallique, séparer aussi l'acide phosphorique et les bases de leur dissolution dans l'acide nitrique au moyen de l'argent métallique. On n'emploie du reste la dissolution de nitrate d'argent que pour précipiter, dans les combinaisons neutres de l'acide phosphorique ordinaire et des oxydes alcalins, ou dans les dissolutions nitriques des combinaisons de l'acide

phosphorique et des autres bases que l'on doit préalablement neutraliser par l'hydrate de potasse, l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'argent que l'on recueille sur un filtre pesé d'avance et dont on détermine le poids après l'avoir desséché à 100 degrés. L'emploi de l'oxyde d'argent au lieu du protoxyde de mercure ne présente aucun avantage, puisque ce dernier peut être facilement séparé par volatilisation.

Lorsqu'il sera question de la séparation de l'acide phosphorique et de chaque base en particulier, il sera fait mention de la séparation de l'acide phosphorique et de quelques-unes d'entre elles au moyen de l'oxyde d'argent.

Séparation de l'acide phosphorique et des bases au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool.

Comme les combinaisons que l'acide sulfurique forme avec la plupart des bases, et notamment avec les bases fortes, ne sont pas solubles dans l'alcool concentré, on pourrait supposer qu'il serait possible d'analyser les combinaisons de l'acide phosphorique en ajoutant à la dissolution concentrée de ces combinaisons dans l'eau et dans les acides (dans l'acide nitrique ou dans l'acide chlorhydrique), de l'acide sulfurique, puis de l'alcool, qui détermineraient la précipitation des bases sous forme de sulfates, tandis que l'acide phosphorique resterait en dissolution dans l'alcool. Mais on montrera plus loin que cette méthode ne peut être employée avec avantage que pour la décomposition des combinaisons de l'acide phosphorique avec les oxydes alcalino-terreux et avec l'oxyde de plomb. Des recherches très nombreuses ont fait voir que l'on ne peut pas séparer de cette manière les autres bases fortes de l'acide phosphorique, même lorsqu'on ajoute à l'alcool de l'éther. La détermination de la base forte présente ordinairement dans ce cas une différence en moins de 4 pour 100 et plus.

Séparation de l'acide phosphorique et des bases par la fusion avec les carbonates alcalins.

Les bases qui ne sont pas solubles dans une dissolution aqueuse de carbonate de potasse ou de carbonate de soude, ne peuvent pas être séparées complètement de l'acide phosphorique par voie humide en traitant par un excès de dissolution de carbonate alcalin les dissolutions de leurs combinaisons dans l'acide nitrique ou dans l'acide chlorhydrique. Mais on peut opérer la séparation complète de beaucoup d'entre elles, en faisant fondre leurs combinaisons avec un excès de carbonate alcalin après les avoir préalablement réduites en poudre et en traitant la masse fondue par l'eau. L'eau dissout l'excès de carbonate alcalin et le phosphate alcalin, tandis que l'on obtient pour résidu la base exempte d'acide phosphorique : elle retient cependant encore une petite quantité d'oxyde alcalin. On sursature la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique ; on

ajoute une dissolution de sel de magnésie, puis un excès d'ammoniaque, afin de précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniacomagnésien.

La fusion doit être opérée dans un creuset de platine. Afin d'avoir un mélange qui fonde facilement, on emploie de préférence un mélange de poids atomiques égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude.

Mais quelques-uns des phosphates que l'on rencontre le plus fréquemment dans les analyses, ne sont précisément décomposés que très incomplètement par la fusion avec les carbonates alcalins. Telles sont les combinaisons de l'acide phosphorique avec les oxydes alcalino-terreux, et notamment avec la chaux.

La séparation de l'acide phosphorique et de la plupart des bases par la fusion avec les carbonates alcalins peut être employée surtout avec beaucoup d'avantage lorsque ces bases se trouvent en présence, non-seulement de l'acide phosphorique, mais encore de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique et des autres acides. Ces acides sont séparés des bases, en même temps que l'acide phosphorique et sont passés en même temps que cet acide à l'état de sels alcalins.

Séparation de l'acide phosphorique et des bases au moyen de l'acide tartrique.

On peut, conformément au procédé dont *Otto* s'est servi le premier pour la séparation de l'acide phosphorique et de l'alumine, se servir de l'acide tartrique pour séparer l'acide phosphorique de tous les oxydes qui ne peuvent pas être précipités par les oxydes alcalins de leurs dissolutions lorsqu'elles contiennent de l'acide tartrique. On dissout la combinaison phosphorique dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique et on ajoute à la dissolution ainsi obtenue une quantité d'acide tartrique assez grande pour que, en la sursaturant ensuite par l'ammoniaque, il ne se produise plus aucun précipité. On doit éviter d'employer un trop grand excès d'acide tartrique. On ajoute alors à la dissolution ammoniacale une dissolution de sulfate de magnésie ou d'un autre sel de magnésie. Il se précipite ainsi du phosphate ammoniacomagnésien, tandis que la base qui était combinée avec l'acide phosphorique reste dissoute. La détermination de cette dernière présente cependant un certain degré de difficulté à cause de la présence de l'acide tartrique. Ordinairement, on précipite la base par le sulfure d'ammonium lorsqu'elle peut par l'action de ce réactif être transformée en sulfure. C'est parce que l'on éprouve ensuite de la difficulté à effectuer la détermination de la base qui était combinée avec l'acide phosphorique, et parce que, en outre, le phosphate ammoniacomagnésien retient ordinairement une très petite quantité de cette base, que l'emploi de cette méthode est limité à un petit nombre de cas seulement que nous indiquerons plus loin. On purifie le phosphate ammoniacomagnésien précipité, surtout lorsqu'il ne présente pas une coloration d'un blanc pur en le dissolvant dans un acide (dans l'acide chlor-

hydrique ou dans l'acide nitrique), en ajoutant de l'acide tartrique et en sursaturant par l'ammoniaque : le sel de magnésie est alors précipité avec une coloration d'un blanc pur.

Séparation de l'acide phosphorique au moyen du carbonate de baryte.

On a déjà indiqué, pages 704 et 538, que l'on peut réussir à effectuer au moyen du carbonate de baryte la séparation de l'acide phosphorique en présence d'une dissolution de sesquioxyde de fer. Mais on peut aussi opérer au moyen du carbonate de baryte, sans ajouter une dissolution de sesquioxyde de fer, la séparation de l'acide phosphorique et des bases qui ne peuvent pas être précipitées de leurs dissolutions par le carbonate de baryte. La séparation de l'acide phosphorique dans ce cas est un fait remarquable : en effet, cet acide ne peut pas être précipité complètement de sa dissolution aqueuse par le carbonate de baryte ; mais sa séparation complète peut être opérée ainsi en présence de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique (ANALYSE QUALITATIVE, page 544). Lorsque, par suite, on a dissous la combinaison phosphorique dans l'un des acides que nous venons d'indiquer, la séparation de l'acide phosphorique au moyen du carbonate de baryte peut donner de bons résultats. Avec l'acide phosphorique sont précipitées les bases faibles, tandis que les bases fortes en sont séparées. On emploie cette méthode avec avantage pour l'analyse des combinaisons de l'acide phosphorique qui contiennent en même temps de l'alumine et des bases fortes. Nous reviendrons sur cette méthode lorsqu'il sera question de la séparation de l'acide phosphorique et des oxydes alcalins.

De ce que nous venons de dire sur les méthodes au moyen desquelles on peut séparer l'acide phosphorique des bases, il résulte qu'il n'existe aucune méthode au moyen de laquelle on puisse séparer l'acide phosphorique, de la même manière que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, de toutes les bases, de telle sorte que ces bases, n'étant plus mélangées avec l'agent qui a servi à la séparation de l'acide phosphorique, puissent être recherchées et séparées les unes des autres.

Aucune des méthodes indiquées n'atteint complètement ce résultat. C'est en se servant de la méthode indiquée page 708, dans laquelle on décompose les combinaisons phosphoriques au moyen de l'acide nitrique et du mercure métallique que l'on y arrive le mieux ; en effet, on peut par cette méthode séparer l'acide phosphorique de la plupart des bases et de celles qui sont les plus importantes, et les bases faibles sont les seules qui ne peuvent pas être séparées ainsi de l'acide phosphorique.

Séparation de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique.

On sépare l'acide phosphorique de l'acide sulfurique au moyen de la dissolution d'un sel de baryte qui, même lorsqu'on en ajoute un excès, ne précipite que l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryte dans une

dissolution acide, tandis que le phosphate de baryte reste dissous. Du poids du sulfate de baryte, on déduit la quantité de l'acide sulfurique qui se trouvait dans la dissolution. Il est bon d'éviter la présence de l'acide nitrique, parce que, dans le cas où il s'en trouve, le dosage du sulfate de baryte présente un certain degré de difficulté.

On peut bien, dans la liqueur filtrée, déterminer la proportion de l'acide phosphorique en sursaturant cette liqueur par l'ammoniaque qui détermine la précipitation du phosphate de baryte. Mais on n'obtient pas ainsi un résultat exact. En effet, le phosphate de baryte n'est pas complètement précipité par l'ammoniaque dans une dissolution acide; une petite quantité de ce sel reste dissoute dans le sel ammoniacal qui s'est produit et, par suite, plus la liqueur était acide, plus est grande la quantité de phosphate de baryte qui reste dissoute. La quantité de phosphate de baryte qui reste ainsi dissoute, est surtout assez considérable lorsque la dissolution contient beaucoup d'acide chlorhydrique libre.

Pour déterminer l'acide phosphorique, on doit par suite employer le procédé suivant : On ajoute d'abord à la liqueur de l'acide sulfurique étendu pour séparer l'excès de baryte à l'état de sulfate de baryte; on sursature par l'ammoniaque et on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Il existe cependant des cas dans lesquels, après la séparation de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, on doit précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate de baryte. On doit du moins alors éviter autant que possible d'ajouter un excès d'acide, afin qu'il ne se produise qu'une petite quantité de sels ammoniacaux. — Du poids du phosphate de baryte précipité par l'ammoniaque, on ne peut pas du reste déduire avec certitude par le calcul la quantité d'acide phosphorique. On doit y déterminer l'acide de la manière qui sera indiquée plus loin.

On ne peut du reste séparer complètement de la manière indiquée l'acide phosphorique de l'acide sulfurique que lorsque l'acide phosphorique est à l'état d'acide phosphorique *c* (acide phosphorique ordinaire), ou à l'état d'acide phosphorique *b* (acide pyrophosphorique). Si l'acide phosphorique est à l'état d'acide phosphorique *a* (acide métaphosphorique) dans une dissolution, on ne peut souvent même pas reconnaître tout de suite au moyen du chlorure de baryum la présence de l'acide sulfurique qui s'y trouve en même temps, et, même au bout de quelque temps, une partie et quelquefois une petite partie seulement de cet acide sulfurique est précipitée; en outre, le sulfate de baryte précipité contient encore du phosphate de baryte (Scheerer).

Il est donc nécessaire de transformer préalablement l'acide métaphosphorique en acide phosphorique ordinaire, pour pouvoir ensuite le séparer de l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum et de l'acide chlorhydrique.

Séparation de l'acide phosphorique et des acides du selenium.

Si le selenium se trouve sous forme d'acide sélénieux dans une dissolution qui contient en même temps de l'acide phosphorique, on peut les séparer, soit au moyen du gaz hydrogène sulfuré, soit au moyen d'une dissolution d'acide sulfureux. Cette dernière méthode doit être préférée, parce qu'on peut au moyen de l'acide sulfureux obtenir immédiatement la quantité du selenium. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du selenium réduit, on détermine l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniacomagnésien.

Si, dans la dissolution, il se trouve en même temps de l'acide séléniqye et de l'acide phosphorique, on réduit le premier à l'état d'acide sélénieux au moyen de l'acide chlorhydrique. On ne peut pas, par les motifs qui ont été indiqués page 604, séparer l'acide séléniqye de l'acide phosphorique de la même manière que l'acide sulfurique au moyen d'un sel de baryte.

Séparation de l'acide phosphorique et des acides du tellure.

Pour séparer l'acide tellureux de l'acide phosphorique, on doit opérer comme pour la séparation de l'acide sélénieux, soit au moyen du gaz hydrogène sulfuré ou bien au moyen de l'acide sulfureux, et cette dernière méthode vaut même mieux.

Si l'acide phosphorique se trouve en présence de l'acide tellurique, ce dernier doit être d'abord réduit au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état d'acide tellureux.

Séparation de l'acide phosphorique et des acides de l'arsenic.

La séparation de l'acide phosphorique et des acides de l'arsenic peut très bien être opérée au moyen du gaz hydrogène sulfuré : si, en effet, on fait passer ce gaz dans la dissolution acide, l'acide arsénieux est seul précipité à l'état de sulfure d'arsenic, tandis que l'acide phosphorique n'est pas modifié. Dans la liqueur séparée du sulfure d'arsenic, on doit, après l'avoir sursaturée par l'ammoniaque, précipiter directement l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniacomagnésien.

Lorsqu'il n'y a en même temps que de l'acide nitrique dans la dissolution, on peut encore opérer le dosage de l'acide phosphorique au moyen de l'oxyde de plomb, conformément à la méthode indiquée page 706 ; mais on doit préalablement séparer avec le plus grand soin de la liqueur toute trace d'hydrogène sulfuré : comme il est cependant possible que, par l'action de l'acide nitrique sur l'hydrogène sulfuré, il se forme un peu d'acide sulfurique, il vaut mieux précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniacomagnésien.

Mais si c'est l'acide arsénique que l'on doit séparer de l'acide phosphorique, on doit commencer par réduire le premier au moyen de l'acide sulfureux à l'état d'acide arsénieux (page 534).

Séparation de l'acide phosphorique et des oxydes du chrome.

On peut très facilement effectuer la séparation de l'acide phosphorique et de l'acide chromique en précipitant dans la dissolution l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Le phosphate ammoniaco-magnésien ainsi précipité est entièrement exempt d'acide chromique. Mais la séparation ultérieure de l'acide chromique et de la magnésie présente un certain degré de difficulté. Elle ne peut presque être opérée qu'au moyen du nitrate de protoxyde de mercure (page 521).

On doit, par suite, pour effectuer la séparation de l'acide phosphorique et des combinaisons oxygénées du chrome, préférer la méthode suivante qui peut être employée également lorsque l'acide phosphorique se trouve en présence de l'oxyde de chrome ou du chromate d'oxyde de chrome.

On mélange la combinaison avec trois fois autant de carbonate de soude et trois fois autant de cyanure de potassium, et on fait fondre le tout dans un creuset de platine. On ne doit d'abord chauffer que très modérément, parce que la masse se boursoufle beaucoup et pourrait passer par-dessus les bords du creuset. Cette tendance de la masse à se boursouffler cesse cependant au bout de quelque temps : on chauffe alors plus fortement, en continuant jusqu'à ce que la masse soit arrivée à l'état de fusion tranquille et forme un liquide entièrement clair. Pendant que le tout est encore liquide, on projette dans le creuset un petit morceau de cyanure de potassium ; on enlève tout de suite la lampe et on laisse refroidir le creuset en le maintenant couvert. On doit, lorsqu'on projette le petit morceau de cyanure de potassium, tenir le couvercle à une très petite distance au-dessus du creuset, afin qu'il ne puisse pas se produire de perte par projection. Après le refroidissement, on verse de l'eau chaude dans le creuset et on laisse reposer le tout jusqu'à ce que la masse se soit ramollie : on laisse ensuite la partie qui ne s'est pas dissoute se déposer complètement. On obtient ainsi une liqueur entièrement incolore et du sesquioxyde de chrome insoluble, de couleur verte. Pour mieux en effectuer la séparation, on ajoute à la liqueur une petite quantité de dissolution de chlorure d'ammonium, avec laquelle on lave le sesquioxyde de chrome. On sursature par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée, puis on y ajoute du sulfate de magnésie, du chlorure d'ammonium et un excès d'ammoniaque, afin de précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Le poids du sesquioxyde de chrome calciné que l'on obtient ainsi, ne représente pas la quantité exacte de sesquioxyde de chrome que l'on devrait obtenir : ce sesquioxyde de chrome retient en effet une certaine quantité d'oxyde alcalin que l'on ne peut pas en séparer par des lavages au moyen de l'eau. Il est insoluble dans les acides et ne peut pas être dissous, même lorsqu'on le fait chauffer avec de l'acide sulfurique concentré (ANALYSE QUALITATIVE, page 360) : par l'action de cet acide, il prend l'aspect de flocons volumineux ; mais, malgré cela, il retient encore l'oxyde

alcalin qu'il contenait. La proportion de chrome contenue dans cet oxyde ne peut être déterminée avec certitude qu'en le faisant fondre avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalins, en dissolvant dans l'eau la masse fondue et en précipitant l'acide chromique à l'état de chromate de protoxyde de mercure, ou bien en le transformant en sesquioxyde de chrome que l'on précipite par l'ammoniaque (page 506).

Lorsqu'on n'a pas de cyanure de potassium, on peut opérer la séparation de la manière suivante : On fait fondre avec soin la combinaison avec un mélange de carbonate de soude et de bioxalate de potasse (sel d'oseille). Pendant la fusion, on peut ajouter à la masse une petite quantité de sel d'oseille ; mais on doit, vers la fin, ajouter de l'oxalate d'ammoniaque et laisser refroidir immédiatement le tout, en ayant soin de bien couvrir le creuset.

On traite ensuite la masse fondue de la même manière que lorsqu'on a employé le cyanure de potassium. Lorsqu'on sursature par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée et séparée ainsi du sesquioxyde de chrome, il se dégage de même une petite quantité d'acide cyanhydrique.

La réduction complète de l'acide chromique à l'état de sesquioxyde de chrome réussit souvent par la simple fusion avec le carbonate et l'oxalate alcalins, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter de l'oxalate d'ammoniaque ; mais quelquefois cette réduction n'a pas lieu de cette manière, en sorte que la liqueur que l'on a séparée du sesquioxyde de chrome et qui contient de l'acide phosphorique, présente une faible coloration jaune.

Il en est aussi de même lorsqu'on fait fondre la combinaison avec du carbonate de soude dans un courant de gaz hydrogène que l'on doit avoir soin de faire passer, non-seulement pendant la fusion, mais aussi jusqu'à ce que le refroidissement soit complet, sur la masse placée dans un creuset dont le couvercle est percé d'un trou. Dans ce cas aussi, la liqueur séparée du sesquioxyde de chrome est souvent tout à fait incolore, mais quelquefois aussi elle présente une coloration jaunâtre. C'est ce qui a lieu surtout lorsque la quantité d'acide chromique est très considérable par rapport à celle de l'acide phosphorique.

Il se produit quelque chose d'analogue lorsque l'on emploie le sel d'oseille.

Séparation de l'acide phosphorique et de l'acide vanadique.

Pour effectuer la séparation de l'acide phosphorique et de l'acide vanadique, on les combine tous les deux avec l'ammoniaque ; puis on traite le tout par une dissolution de chlorure d'ammonium dans laquelle le vanadate d'ammoniaque est insoluble. On lave ce vanadate d'ammoniaque d'abord avec une dissolution de chlorure d'ammonium, puis avec de l'alcool. En chauffant ensuite avec précaution le vanadate d'ammoniaque au contact de l'air, on le transforme en acide vanadique. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du vanadate d'ammoniaque, on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

La séparation de l'acide phosphorique et des acides du vanadium pourrait aussi être effectuée au moyen du sulfure d'ammonium, dans lequel le sulfure de vanadium est soluble. Dans la dissolution, on peut précipiter le sulfure de vanadium par un acide, tandis que l'acide phosphorique reste dissous. Le sulfure de vanadium peut ensuite être transformé par le grillage en acide vanadique.

Séparation de l'acide phosphorique et de l'acide molybdique.

Pour séparer l'acide phosphorique de l'acide molybdique, on dissout les deux acides dans l'ammoniaque : on ajoute du sulfure d'ammonium à la dissolution et on précipite au moyen de l'acide chlorhydrique étendu le molybdène à l'état de sulfure de molybdène. Dans la dissolution filtrée, on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. — Cette méthode doit être préférée à celle qui consisterait à précipiter dans la dissolution acide l'acide molybdique à l'état de sulfure de molybdène au moyen du gaz hydrogène sulfuré, parce que cette précipitation présente de grandes difficultés (page 490).

Séparation de l'acide phosphorique et de l'acide titanique.

L'acide phosphorique et l'acide titanique forment une combinaison insoluble que l'on peut décomposer par la fusion avec un carbonate alcalin. Lorsqu'on traite la masse fondue par l'eau, le titanate alcalin reste insoluble, tandis que le phosphate alcalin se dissout. On n'a cependant pas encore vérifié par l'expérience si cette méthode donne des résultats exacts.

Séparation de l'acide phosphorique et des oxydes de l'antimoine, de l'étain, de l'or, du mercure, de l'argent, du cuivre, du bismuth, du plomb et du cadmium.

Lorsque l'acide phosphorique se trouve dans une même combinaison avec quelqu'un des oxydes indiqués et lorsqu'on veut effectuer leur séparation, on dissout la combinaison dans un acide en employant de préférence l'acide chlorhydrique qui convient dans la plupart des cas, à l'exception seulement de ceux dans lesquels la combinaison contient de l'oxyde de plomb et de l'oxyde d'argent : on étend d'eau la dissolution et on précipite l'oxyde au moyen d'un courant de gaz hydrogène sulfuré. On traite ensuite le sulfure obtenu par les méthodes qui ont été indiquées précédemment. — Après avoir saturé par l'ammoniaque la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure, on y précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Lorsqu'on a dissous la combinaison phosphorique dans l'acide nitrique, au lieu de la dissoudre dans l'acide chlorhydrique, on peut, après avoir séparé l'oxyde métallique au moyen du gaz hydrogène sulfuré, opérer, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi des sulfures, la détermination de l'acide phosphorique au moyen de l'oxyde de plomb, pourvu que l'on ait eu la précaution de chasser préalablement avec le plus grand soin l'hydrogène sulfuré libre.

Lorsqu'on se trouve en présence de l'oxyde de plomb et de l'oxyde d'argent, on dissout les combinaisons dans l'acide nitrique et on détermine ces oxydes, soit au moyen de l'hydrogène sulfuré de la manière qui vient d'être indiquée, soit de la manière suivante : Si l'acide phosphorique est combiné avec l'oxyde d'argent, on précipite dans la dissolution nitrique l'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent, dont on déduit par le calcul la quantité de l'oxyde d'argent. Après avoir sursaturé par l'ammoniaque la liqueur filtrée, on y précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Si la dissolution nitrique contient de l'oxyde de plomb, on précipite cet oxyde au moyen de l'acide sulfurique. On ajoute ensuite à la dissolution de l'alcool qui détermine la séparation complète du sulfate de plomb. On lave le précipité avec de l'alcool étendu et on déduit de son poids celui de l'oxyde de plomb. On chauffe la liqueur filtrée jusqu'à ce que l'alcool se soit presque entièrement volatilisé, puis, après l'avoir sursaturée par l'ammoniaque, on y précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Les oxydes métalliques qui présentent une basicité énergique peuvent avec avantage être séparés de l'acide phosphorique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure, conformément à la méthode qui a été indiquée page 708.

Si l'acide phosphorique et l'oxyde de cuivre que l'on veut séparer, se trouvent ensemble dans une combinaison solide, on ne peut pas effectuer leur séparation complète par la fusion avec un carbonate alcalin. Si on traite par l'eau la masse fondue, la liqueur, filtrée et séparée ainsi du résidu insoluble, contient, outre le phosphate alcalin et l'excès de carbonate alcalin, une très petite quantité de bioxyde de cuivre.

Séparation de l'acide phosphorique de l'acide arsénique et des mêmes oxydes.

On rencontre, dans la nature, des combinaisons de ces deux acides avec des oxydes métalliques qui peuvent être précipités complètement à l'état de sulfures par le gaz hydrogène sulfuré dans des dissolutions acides. Dans ces combinaisons, l'acide phosphorique et l'acide arsénique, qui peuvent se remplacer l'un l'autre, peuvent se trouver en proportions très variables. Leur analyse peut, du reste, être opérée de différentes manières.

On dissout la combinaison dans un acide en employant pour cela, dans la plupart des cas, de l'acide chlorhydrique, et, dans quelques cas seulement, de l'acide nitrique, spécialement lorsqu'il existe, dans la combinaison, de l'oxyde de plomb ou de l'oxyde d'argent. On traite le tout par l'acide sulfureux pour transformer l'acide arsénique en acide arsénieux : on étend d'une quantité d'eau suffisante et on précipite par le gaz hydrogène sulfuré l'oxyde métallique et l'acide arsénieux à l'état de sulfures : dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du précipité, on détermine l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Après avoir oxydé les sulfures,

on en effectue la séparation par la méthode indiquée page 553. La meilleure manière d'en opérer l'oxydation est, dans la plupart des cas, de les traiter par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique. — Si les combinaisons oxydées de l'antimoine et de l'étain existent simultanément dans la combinaison, on doit séparer les sulfures de ces deux métaux du sulfure d'arsenic par les méthodes indiquées pages 578.

On peut aussi, au lieu d'employer le gaz hydrogène sulfuré, sursaturer la dissolution par l'ammoniac et traiter le tout par le sulfure d'ammonium : les oxydes métalliques sont ainsi séparés à l'état de sulfures, tandis que le sulfure d'arsenic (de même que le sulfure d'étain et le sulfure d'antimoine) reste dissous. Dans la dissolution filtrée, on sépare au moyen de l'acide chlorhydrique étendu le sulfure dissous, et, dans la liqueur que l'on sépare de ce sulfure, on précipite l'acide phosphorique.

Séparation de l'acide phosphorique et des oxydes du fer.

La marche que l'on suit ordinairement pour séparer l'acide phosphorique des oxydes du fer, est la suivante : On dissout la combinaison à analyser dans un acide, en choisissant de préférence pour cela l'acide chlorhydrique, puis on sursature par l'ammoniac. Le phosphate de fer dissous est ainsi précipité : mais si l'on ajoute du sulfure d'ammonium, le fer passe à l'état de sulfure de fer qui ne se dissout pas dans le sulfure d'ammonium, tandis que l'acide phosphorique se dissout. On doit laisser reposer alors pendant vingt-quatre heures, de préférence dans un endroit chaud, le précipité qui s'est produit par l'action du sulfure d'ammonium, recueillir ensuite le précipité sur un filtre et en opérer le lavage avec de l'eau chaude, à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfure d'ammonium. Dans la liqueur, séparée du sulfure, qui doit avoir une couleur jaune pur (et non une couleur verdâtre) provenant du sulfure d'ammonium qui y est contenu, on précipite immédiatement l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, sans y décomposer préalablement le sulfure d'ammonium.

On a déjà fait remarquer, page 133, combien il est difficile de recueillir le sulfure de fer sur un filtre. Très fréquemment la liqueur qui se sépare du sulfure de fer, est un peu verdâtre : cela indique qu'il y existe alors une petite quantité de sulfure de fer en suspension qui ne se dépose qu'au bout d'un temps assez long sous forme de flocons noirs, lorsqu'on laisse reposer le tout à l'abri du contact de l'air dans un endroit un peu chaud.

Des recherches précises ont du reste montré que, même lorsqu'on observe toutes les précautions indiquées, on obtient toujours, par la transformation de ce sulfure de fer en sesquioxyde de fer, une quantité de sesquioxyde de fer un peu moindre que l'on ne devrait en obtenir, et que lorsque, dans la liqueur séparée du sulfure de fer, on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on obtient, après la calcination de ce sel, une quantité de pyrophosphate de magnésie plus grande que

celle qui correspond à la quantité d'acide phosphorique que contenait la combinaison à analyser. Le sulfure de fer précipité est, après avoir été lavé, entièrement exempt d'acide phosphorique : mais la liqueur, séparée du sulfure de fer, contient, quel que soit le soin que l'on ait apporté à l'opération, une petite quantité de sulfure de fer (qui est souvent seulement en suspension) dont la valeur est, du reste, variable, et qui est précipitée avec le phosphate ammoniaco-magnésien, en sorte que le phosphate de magnésie calciné contient toujours une petite quantité de fer. C'est ce qui arrive surtout lorsque l'acide phosphorique se trouve à l'état d'acide pyrophosphorique dans la liqueur dans laquelle on doit effectuer la précipitation.

Il n'y a cependant guère que le sulfure de fer qu'il soit aussi difficile de séparer dans une liqueur qui contient en même temps de l'acide phosphorique. Pour les autres sulfures, on a moins à craindre sous ce rapport.

Dans la séparation de l'acide phosphorique et des oxydes du fer, on doit faire bien attention qu'il n'y ait pas en même temps dans la combinaison de petites quantités de magnésie et d'oxydes alcalino-terreux qui seraient précipités par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium à l'état de phosphates terreux.

Les combinaisons de l'acide phosphorique avec les oxydes du fer peuvent être décomposées complètement par la fusion avec les carbonates alcalins (page 715). Si on traite par l'eau la masse fondue, le sesquioxyde de fer qui reste comme résidu, est, après avoir été lavé, complètement exempt d'acide phosphorique. Si la combinaison contenait du protoxyde de fer, ce dernier s'est oxydé par la fusion avec le carbonate alcalin et s'est ainsi complètement transformé en sesquioxyde de fer. Mais le sesquioxyde de fer ainsi obtenu contient encore une certaine quantité d'oxyde alcalin : on doit par conséquent le dissoudre dans l'acide chlorhydrique et le précipiter de cette dissolution au moyen de l'ammoniaque.

Cette méthode donne des résultats très exacts, et doit par conséquent être préférée à la méthode ordinaire dans laquelle on effectue cette séparation au moyen du sulfure d'ammonium après avoir dissous la combinaison dans un acide et qui peut facilement donner des résultats erronés.

On a déjà remarqué, page 713, que la séparation du sesquioxyde de fer et de l'acide phosphorique ne peut pas être opérée au moyen du nitrate de protoxyde de mercure, mais que, dans la séparation de l'acide phosphorique et des bases fortes au moyen de ce réactif, le sesquioxyde de fer, lorsqu'il s'en trouve en même temps, peut être obtenu entièrement exempt d'acide phosphorique.

On sépare souvent le sesquioxyde de fer de l'acide phosphorique au moyen de l'acide tartrique (page 716); mais cette méthode ne peut être employée avec avantage que lorsque l'acide phosphorique, en même temps qu'il est combiné avec le sesquioxyde de fer, est aussi combiné avec d'autres oxydes, et notamment avec l'alumine.

Séparation de l'acide phosphorique et de l'oxyde de nickel.

Lorsque, pour opérer la séparation de l'acide phosphorique et de l'oxyde de nickel, on fait fondre leur combinaison avec un carbonate alcalin, il reste comme résidu insoluble, après le traitement de la masse fondue par l'eau, de l'oxyde de nickel, qui, après avoir été lavé, est entièrement exempt d'acide phosphorique. Mais ses molécules présentent un état de condensation tel qu'il ne se dissout pas ou ne se dissout que très incomplètement dans les acides et même dans l'acide sulfurique concentré. Cependant, par la fusion de la combinaison avec du bisulfate de potasse et par le traitement de la masse fondue par l'eau, il se dissout.

Séparation de l'acide phosphorique et de l'oxyde de cobalt.

Si l'on opère la séparation de l'acide phosphorique et de l'oxyde de cobalt par la fusion de la combinaison avec un carbonate alcalin, l'oxyde de cobalt, qui reste comme résidu insoluble après le traitement de la masse fondue par l'eau, est exempt d'acide phosphorique. Il se dissout, bien qu'un peu difficilement, dans l'acide chlorhydrique concentré. Comme il s'est formé pendant la fusion une petite quantité de peroxyde de cobalt, il se produit, lorsqu'on opère la dissolution dans l'acide chlorhydrique, du chlore libre, mais en très petite quantité seulement.

Séparation de l'acide phosphorique et de l'oxyde de zinc.

La séparation de l'acide phosphorique et de l'oxyde de zinc peut très bien être effectuée, soit en traitant la combinaison par le nitrate de protoxyde de mercure ou par l'hydrogène sulfuré, soit en la faisant fondre avec un carbonate alcalin.

Séparation de l'acide phosphorique et du protoxyde de manganèse.

La séparation de l'acide phosphorique et du protoxyde de manganèse peut aussi être effectuée complètement par la fusion de la combinaison avec un carbonate alcalin. En traitant la masse fondue par l'eau, on obtient un résidu brun qui contient beaucoup de sesquioxyde de manganèse. Ce résidu se dissout dans l'acide chlorhydrique en donnant une dissolution de couleur brun foncé qui devient incolore par l'action de la chaleur. On doit, dans ce cas, pour opérer la décomposition, employer seulement le carbonate de soude et non le carbonate de potasse, et on ne doit pas employer non plus un mélange des deux carbonates. On obtient alors plus facilement, après le traitement de la masse fondue par l'eau, une liqueur qui soit exempte de manganèse, tandis que, lorsqu'on emploie du carbonate de potasse, il se forme plus facilement une petite quantité de manganate de potasse, et il se produit une liqueur qui est colorée en brun par le

sesquioxyde de manganèse et dont la totalité du sesquioxyde de manganèse ne se sépare que par l'action prolongée de la chaleur.

La séparation du manganèse et de l'acide phosphorique ne réussit souvent pas bien par d'autres méthodes. On ne doit pas surtout conseiller, pour cette séparation, l'emploi du sulfure d'ammonium. Lorsque l'acide phosphorique est à l'état d'acide pyrophosphorique, la totalité du manganèse n'est pas précipitée ainsi à l'état de sulfure de manganèse, et il ne se précipite souvent même pas de sulfure de manganèse (ANALYSE QUALITATIVE, page 541).

Séparation de l'acide phosphorique et des oxydes de l'uranium.

Si, pour opérer la séparation de l'acide phosphorique et de l'oxyde d'uranium, on décompose leur combinaison en la faisant fondre avec un carbonate alcalin, on n'obtient pas un résultat exact : en effet, surtout lorsqu'on emploie un excès considérable de carbonate alcalin, une petite quantité d'oxyde d'uranium, après le traitement de la masse fondue par l'eau, reste toujours dissoute dans la dissolution de phosphate et de carbonate alcalins. En faisant bouillir le phosphate de sesquioxyde d'uranium avec une dissolution concentrée d'hydrate de potasse, il ne se produit pas une décomposition complète de ce sel. Même en faisant fondre ce sel avec de l'hydrate de baryte et en traitant la masse fondue par une dissolution de carbonate d'ammoniaque, on ne peut pas arriver à dissoudre tout le sesquioxyde d'uranium.

Werther emploie, pour effectuer cette séparation, la méthode suivante : Il fait fondre du tartrate de potasse et de soude (sel de Seignette) dans un creuset de platine : il le carbonise en le chauffant à l'abri du contact de l'air à une température exactement convenable, puis il y ajoute un poids déterminé de la combinaison d'acide phosphorique et de sesquioxyde d'uranium à analyser. Il est nécessaire de chauffer seulement pendant un temps suffisant pour que la masse noire soit complètement fondue : tout le sesquioxyde d'uranium est alors réduit à l'état de protoxyde d'uranium qui n'est pas soluble dans le carbonate alcalin. L'eau n'enlève à la masse fondue que le phosphate alcalin et l'excès du carbonate alcalin, et laisse comme résidu insoluble le protoxyde d'uranium mélangé avec du charbon. On doit observer deux précautions dont la non-observation pourrait être cause qu'une certaine quantité d'acide phosphorique soit réduite et détermine le percement du creuset. On ne doit premièrement pas placer le phosphate de sesquioxyde d'uranium sur le fond du creuset et on doit d'abord y introduire le tartrate double et, secondement, on ne doit pas élever et maintenir pendant trop longtemps la masse à une température supérieure à la température rouge à laquelle la décomposition s'opère. Quelquefois, pendant la fusion, on observe dans le creuset de petits jets de flamme : mais ils proviennent seulement d'une combustion d'oxyde de carbone.

Après avoir traité par l'eau la masse fondue, on filtre, et dans la liqueur filtrée et sursaturée par l'acide chlorhydrique on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. — On dissout dans l'acide nitrique le protoxyde d'uranium qui se trouve sur le filtre et on précipite dans la dissolution le sesquioxyde d'uranium au moyen de l'ammoniaque.

Werther s'est encore servi d'une autre méthode. Il calcinait le phosphate de sesquioxyde d'uranium à une température élevée dans un courant de gaz hydrogène jusqu'à ce que la totalité de la masse fût devenue verte, et il faisait fondre le résidu de la calcination avec un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude. Mais, comme, pendant la fusion, une partie du protoxyde d'uranium peut être oxydée et transformée ainsi en sesquioxyde, il peut s'opérer ultérieurement une dissolution de ce dernier dans le carbonate alcalin.

On peut, d'une manière plus simple qu'en employant la méthode de *Werther*, dans laquelle on doit toujours craindre d'endommager le creuset, effectuer la séparation de l'acide phosphorique et de l'oxyde d'uranium par la fusion de la combinaison avec un mélange de cyanure de potassium et de carbonate de soude.

On emploie une quantité des deux sels triple de celle de la substance à analyser et on opère, dans la fusion du mélange, avec des précautions identiques avec celles que l'on a indiquées page 720 pour la séparation de l'acide chromique et de l'acide phosphorique. On traite la masse fondue par l'eau, puis on ajoute à la liqueur une petite quantité de chlorure d'ammonium, parce que, en opérant ainsi, le protoxyde d'uranium en suspension se sépare mieux, et parce que, lorsqu'on filtre ensuite, la liqueur ne passe pas trouble au travers du filtre. On lave le protoxyde d'uranium en employant pour ce lavage de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de chlorure d'ammonium, parce que le lavage s'opère ainsi plus facilement.

Le protoxyde d'uranium desséché devient facilement jaune lorsqu'on le calcine même dans un creuset fermé, ce que l'on doit attribuer à ce qu'il contient une certaine quantité d'oxyde alcalin. On peut cependant, en le calcinant dans une atmosphère de gaz hydrogène, l'obtenir d'un poids constant. Mais comme il contient de l'oxyde alcalin, on doit le dissoudre dans l'acide nitrique ; on précipite dans la dissolution l'oxyde d'uranium au moyen de l'ammoniaque et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté du chlorure d'ammonium. Si, après l'avoir desséché, on le calcine dans une atmosphère de gaz hydrogène, on obtient une quantité de protoxyde d'uranium moins grande qu'auparavant et, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du protoxyde d'uranium, on peut reconnaître la présence de petites quantités d'oxyde alcalin.

On sursature par l'ammoniaque la liqueur que l'on a séparée du protoxyde d'uranium et qui contient la totalité du phosphate alcalin et en outre du cyanure de potassium et du carbonate de soude, et on y précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Si on dissout dans un acide la combinaison d'acide phosphorique et d'oxyde d'uranium, et si on sursature la dissolution par une grande quantité de carbonate d'ammoniaque, tout l'oxyde d'uranium se dissout. Si l'on veut, dans la dissolution, précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, il se précipite une grande quantité de carbonate ammoniaco-magnésien qui ne contient souvent même pas d'acide phosphorique. La séparation de l'acide phosphorique et de l'oxyde d'uranium ne peut donc pas être opérée par cette méthode.

Séparation de l'acide phosphorique et de l'yttria.

L'acide phosphorique forme avec plusieurs bases des combinaisons qui ressemblent tellement aux bases à l'état pur que les chimistes même les plus expérimentés ont pu souvent, dans les analyses quantitatives, laisser passer, sans l'apercevoir, une quantité très considérable d'acide phosphorique. C'est ce qui arrive notamment pour la combinaison de l'acide phosphorique avec l'yttria et l'alumine.

On rencontre, dans la nature, une combinaison de l'acide phosphorique et de l'yttria. Pour séparer ces deux substances l'une de l'autre, *Berzelius* conseille de faire fondre la combinaison avec du carbonate de soude et de traiter par l'eau la masse fondue. Mais il ne paraît pas pouvoir s'opérer ainsi une séparation complète, puisque la masse insoluble dans l'eau contient encore, outre l'yttria et le sesquioxyde de fer, une certaine quantité d'acide phosphorique. D'un autre côté, il est possible que le carbonate alcalin dissolve une petite quantité d'yttria. Dans tous les cas, la méthode précédemment décrite au moyen de l'acide nitrique et du mercure métallique donne certainement des résultats plus exacts et doit être employée de préférence pour la séparation de l'acide phosphorique et de l'yttria.

Séparation de l'acide phosphorique et de l'alumine.

La séparation de l'acide phosphorique est surtout difficile, parce que le phosphate d'alumine se comporte à l'égard d'une dissolution de potasse et à l'égard des autres réactifs de la même manière que l'alumine pure. On ne peut pas, par la fusion avec un carbonate alcalin, séparer l'acide phosphorique de l'alumine : la masse fondue se dissout souvent alors entièrement dans l'eau.

La méthode de séparation la plus simple est celle qui a été proposée par *Otto* et dans laquelle on emploie l'acide tartrique (page 716). Après avoir ajouté cet acide à la dissolution acide de la combinaison, on additionne le tout d'une quantité convenable de sulfate de magnésie et de chlorure d'ammonium, et on sursature ensuite par l'ammoniaque : on laisse reposer pendant quelques heures le phosphate ammoniaco-magnésien qui s'est ainsi précipité, en ayant soin d'agiter souvent avec une baguette de

verre; on le recueille sur un filtre, puis on le lave à la manière ordinaire avec de l'eau ammoniacale. Le phosphate ammoniaco-magnésien précipité contient une trace d'alumine. Dans des analyses dont les résultats doivent être exacts, on doit séparer cette trace d'alumine du précipité en dissolvant encore une fois le précipité dans un acide, dans l'acide chlorhydrique par exemple, en ajoutant de l'acide tartrique à la dissolution et en précipitant encore une fois, par la sursaturation au moyen de l'ammoniaque, l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On obtient alors des résultats exacts. On ne doit cependant pas employer pour cela le précipité calciné : en effet, ce dernier contient l'acide phosphorique à l'état d'acide pyrophosphorique. On peut bien, en faisant chauffer ce dernier pendant quelque temps avec un acide, notamment avec l'acide chlorhydrique, le transformer en acide phosphorique ordinaire; mais lorsque la liqueur est étendue jusqu'à un certain degré, la transformation ne s'opère que lentement et incomplètement. Si on sursature alors par l'ammoniaque, on n'obtient pas la totalité de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On doit donc dissoudre dans l'acide chlorhydrique le précipité, pendant qu'il est encore humide, sans le calciner, et le précipiter par la sursaturation au moyen de l'ammoniaque, après avoir ajouté un peu d'acide tartrique. Mais si l'on a calciné le premier précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, on doit traiter le précipité ainsi calciné, comme nous l'indiquerons plus loin, lorsqu'il sera question de la séparation de l'acide phosphorique et de la magnésie.

Toutefois la détermination exacte de l'alumine est alors difficile. Pour y arriver, on ajoute à la liqueur filtrée et séparée ainsi du phosphate ammoniaco-magnésien une quantité de carbonate alcalin assez grande pour que tout le chlorure d'ammonium qui s'y trouve, soit décomposé; on évapore jusqu'à siccité et on calcine le résidu au contact de l'air pour décomposer l'acide tartrique qu'il contient. La masse qui reste après la calcination et qui contient ordinairement encore du charbon, doit être traitée par l'acide chlorhydrique, et le charbon qui ne se dissout pas ainsi, doit être ou bien brûlé au contact de l'air, ou, ce qui vaut mieux, fondu avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalins : on obtient ainsi l'alumine contenue dans ce charbon. Dans le dernier cas, l'alumine qui reste après que l'on a traité par l'eau la masse fondue, se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique. L'alumine, au contraire, qui a été obtenue par la calcination de la masse carbonisée, ne se dissout que difficilement dans l'acide chlorhydrique, en sorte qu'il est préférable de la faire fondre dans un creuset de platine avec du bisulfate de potasse. La masse fondue se dissout complètement dans l'eau : on sépare, dans la dissolution la magnésie et l'alumine dont on détermine la quantité. — Il est nécessaire d'opérer la décomposition du chlorure d'ammonium, parce que, en même temps que ce sel se volatiliserait, il se volatiliserait aussi de l'alumine.

Antérieurement à cette méthode, *Berzelius* avait proposé, pour opérer

la séparation de l'acide phosphorique et de l'alumine, la méthode suivante : On mélange la combinaison préalablement réduite en poudre fine, puis pesée, avec de l'acide silicique pur réduit à un état de très grande division et avec du carbonate de soude, et on expose le tout pendant une demi-heure à une température rouge dans un creuset de platine. Si la combinaison à analyser ne contient surtout que de l'acide phosphorique et de l'alumine, on en prend 2 parties en poids pour une partie et demie d'acide silicique et pour 6 parties de carbonate de soude. L'acide silicique que l'on a obtenu dans l'analyse des silicates, convient très bien pour cet usage : lorsqu'on n'en a pas, on peut cependant se servir de cristal de roche réduit en poudre fine par la porphyrisation. Lorsque les substances sont dans les proportions que nous venons d'indiquer, la masse ne fond pas, mais elle s'agrége seulement ; néanmoins il s'est opéré une décomposition complète. On fait digérer avec de l'eau la masse calcinée ; on filtre pour séparer ce qui ne s'est pas dissous et on le lave avec de l'eau. La dissolution contient la totalité de l'acide phosphorique à l'état de phosphate de soude et l'excès de carbonate de soude. Le résidu est formé d'acide silicique combiné avec l'alumine et la soude. Une petite quantité de silicate de soude s'est cependant dissoute : pour en effectuer la précipitation, on ajoute du chlorure d'ammonium à la dissolution. On réunit le précipité peu considérable que l'on obtient ainsi avec la portion de la masse qui ne s'est pas dissoute dans l'eau. Il vaut cependant mieux sursaturer la dissolution par l'acide chlorhydrique et évaporer, parce que l'acide silicique devient ainsi complètement insoluble. Si l'on a soin de terminer l'évaporation au bain-marie, on peut être sûr qu'il ne s'est pas volatilisé d'acide phosphorique. On traite par l'eau le résidu devenu sec : on le filtre pour en séparer l'acide silicique qui est resté insoluble : on sursature par l'ammoniaque la liqueur filtrée et on y précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

On traite par l'acide chlorhydrique la masse restée insoluble et on évapore le tout au bain-marie dans une capsule de platine ou de porcelaine jusqu'à complète siccité, ce qui rend l'acide silicique insoluble. On humecte uniformément la masse desséchée avec un peu d'acide chlorhydrique et on y verse de l'eau au bout de quelque temps. La totalité de l'acide silicique employé reste ainsi insoluble : mais l'alumine se dissout et peut être précipitée de la liqueur filtrée par le carbonate d'ammoniaque, par le sulfure d'ammonium ou par l'ammoniaque pure ; dans le dernier cas, on doit chasser l'ammoniaque libre par l'action de la chaleur. S'il y a encore d'autres bases dans la combinaison, elles se dissolvent avec l'alumine.

Fuchs a proposé de se servir d'une méthode de séparation analogue. Il dissout un poids déterminé de la combinaison dans une dissolution d'hydrate de potasse et il ajoute du silicate de potasse (à l'état où il se trouve dans la liqueur des cailloux). Il se produit ainsi une masse épaisse, mucilagineuse, que l'on étend d'eau et que l'on chauffe ensuite jusqu'à l'ébullition. Il se dépose ainsi un abondant précipité qui est formé de silicate

d'alumine et de potasse. Le précipité, recueilli sur un filtre, est traité par l'acide chlorhydrique : la masse gélatineuse qui se produit et qui est formée d'acide silicique, est évaporée jusqu'à siccité, et l'acide silicique est enfin séparé de la même manière que dans la méthode de *Berzelius*. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique, on précipite l'alumine. — La liqueur, filtrée et séparée du silicate d'alumine et de potasse, contient la totalité de l'acide phosphorique qui était contenu dans la combinaison.

On a déjà observé (page 714) que, lorsque, dans un mélange de phosphates, il se trouve du phosphate d'alumine, on ne peut pas y séparer l'acide phosphorique des bases au moyen de l'acide nitrique et du mercure métallique. Le nitrate d'alumine, de même que le nitrate de sesquioxyde de fer, est décomposé (bien qu'un peu plus difficilement que ce dernier) lorsqu'on le chauffe au bain-marie. Lorsqu'on traite le phosphate d'alumine au moyen de l'acide nitrique et du mercure et lorsqu'on épuise ensuite par l'eau le résidu de la dessiccation, la liqueur passe trouble au travers du filtre, et lors même qu'on l'obtient plus claire en la filtrant à plusieurs reprises, on obtient cependant moins d'alumine que l'on ne devrait en obtenir : en effet, il en reste une quantité considérable avec le phosphate de protoxyde de mercure. Lorsqu'on le fait fondre avec du carbonate de soude, et lorsqu'on traite par l'eau la masse fondue, l'alumine se dissout aussi. On doit, dans ce cas, chercher à la séparer au moyen de l'acide tartrique, ou calciner avec du carbonate de soude additionné d'acide silicique le phosphate de protoxyde de mercure qui contient de l'alumine et traiter la masse calcinée, conformément à ce qui a été indiqué précédemment.

On peut cependant très bien séparer dans une dissolution l'acide phosphorique de l'alumine au moyen du nitrate de protoxyde de mercure. Dans ce but, on dissout la combinaison dans l'acide nitrique : on neutralise aussi exactement que possible la dissolution par l'hydrate de potasse et on ajoute une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure tant qu'il se produit un précipité. On recueille ce précipité sur un filtre aussi petit que possible et on le lave avec de l'eau qui contient une petite quantité de nitrate de protoxyde de mercure. Le précipité de phosphate de protoxyde de mercure est traité conformément à la méthode qui a été décrite avec détail page 710. La liqueur filtrée contient de l'alumine : on précipite d'abord au moyen de l'acide chlorhydrique la plus grande partie du mercure qui y est dissous, puis, au moyen d'une dissolution d'hydrogène sulfuré, la portion qui ne s'est pas encore précipitée et qui s'était dissoute sous forme de bioxyde. Dans la dissolution filtrée, on détermine l'alumine par les méthodes connues.

Si l'acide phosphorique est combiné, non-seulement avec de l'alumine, mais aussi avec du sesquioxyde de fer, on peut, après avoir dissous la combinaison dans l'acide nitrique, séparer les deux bases en même temps de l'acide phosphorique de la même manière. Il peut encore se trouver

dans la combinaison d'autres bases, pourvu que ce ne soient pas des oxydes alcalino-terreux et surtout de la chaux.

Fresenius a proposé, pour opérer la séparation de l'acide phosphorique et de l'alumine, la méthode suivante : On précipite la dissolution acide par l'ammoniaque, en ayant soin d'éviter d'en ajouter un grand excès, et on ajoute du chlorure de baryum tant qu'il se forme un précipité. Après avoir fait digérer pendant quelque temps, on filtre. Le précipité contient toute l'alumine et tout l'acide phosphorique, ce dernier en partie à l'état de combinaison avec l'alumine, en partie à l'état de combinaison avec la baryte : on recueille ce précipité sur un filtre : on le lave un peu et on le dissout dans une quantité d'acide chlorhydrique aussi petite que possible. On sature à chaud la dissolution par le carbonate de baryte ; on ajoute un excès de dissolution d'hydrate de potasse ou d'hydrate de soude ; on chauffe le tout ; on précipite par le carbonate de soude la baryte qui peut se trouver dans la dissolution et on filtre. Toute l'alumine se trouve alors dans la dissolution et tout l'acide phosphorique dans le précipité. On dissout ce dernier dans l'acide chlorhydrique ; on sépare la baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu et on précipite dans la liqueur filtrée l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Si la combinaison de l'acide phosphorique et de l'alumine dont on veut faire l'analyse, est soluble dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique, on l'y dissout et on précipite dans la dissolution tout l'acide phosphorique et toute l'alumine au moyen du carbonate de baryte. Si l'acide phosphorique est en même temps combiné avec des bases qui ne peuvent pas être précipitées par le carbonate de baryte, on les sépare en même temps de l'acide phosphorique et on peut alors très bien déterminer leurs quantités respectives. Cette méthode de séparation sera décrite avec plus de détail plus loin, page 748 (lorsqu'il sera question de la séparation de l'acide phosphorique de ses combinaisons dans lesquelles il entre des bases fortes et des bases faibles).

On a proposé, pour analyser une combinaison de l'acide phosphorique et de l'alumine, de la décomposer par l'acide sulfurique, d'y ajouter ensuite du sulfate de potasse et de séparer de l'acide phosphorique libre au moyen de l'alcool l'alun qui s'est formé. Il n'est cependant pas possible d'opérer ainsi la séparation complète de l'acide phosphorique et de l'alumine : le mélange d'alun et de sulfate alcalin qui est séparé par l'alcool, contient toujours de petites quantités d'acide phosphorique.

Séparation de l'acide phosphorique et de la magnésie.

La meilleure méthode pour décomposer les combinaisons de l'acide phosphorique et de la magnésie est sans contredit celle qui est basée sur l'emploi de l'acide nitrique et du mercure métallique (page 708). Elle donne des résultats très exacts et présente l'avantage qu'elle permet de décomposer exactement, non-seulement les combinaisons que la magnésie

forme avec l'acide phosphorique ordinaire, mais encore celles que cette base forme avec les autres modifications de l'acide phosphorique : en effet, dans le cours de l'analyse, ces modifications de l'acide phosphorique sont transformées en acide phosphorique ordinaire.

Lorsque la magnésie et l'acide phosphorique se trouvent dans une dissolution acide et lorsque l'acide phosphorique y est à l'état d'acide phosphorique ordinaire, on traite par l'ammoniaque et on détermine ainsi la production d'un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien qui, après avoir été calciné, présente toujours pour composition $2\text{MgO} + \text{P}^2\text{O}^5$. S'il existait dans la dissolution une quantité de magnésie plus grande que celle qui est nécessaire pour que la magnésie et l'acide phosphorique soient dans le rapport indiqué, l'excès de magnésie se retrouve dans la liqueur filtrée : on peut le précipiter à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien en ajoutant à cette liqueur du phosphate de soude. Si, au contraire, la dissolution contenait un excès d'acide phosphorique, on le retrouve dans la liqueur filtrée : il peut en être précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien au moyen du sulfate de magnésie et du chlorure d'ammonium.

Lorsqu'on précipite ainsi l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, on doit toujours avoir soin que l'acide phosphorique soit à l'état d'acide phosphorique ordinaire dans la liqueur dans laquelle on veut effectuer la précipitation. S'il n'en est pas ainsi, on doit transformer préalablement l'acide phosphorique en acide phosphorique ordinaire. Cette transformation peut très bien, ainsi qu'on l'a déjà expliqué page 697, être opérée au moyen des acides : mais la transformation complète présente un certain degré de difficulté. La fusion avec un carbonate alcalin est, dans tous les cas, plus sûre. En ce qui concerne le pyrophosphate de magnésien (le résidu de la calcination du phosphate ammoniaco-magnésien), il n'est décomposé qu'incomplètement par la fusion avec le carbonate de soude, ainsi du reste qu'on l'a déjà observé antérieurement. Il faut six fois autant de carbonate de soude que de sel pour que le tout puisse fondre, et, même en employant cette quantité de carbonate de soude, il y a encore 2 ou 3 pour 100 de pyrophosphate de magnésien qui ne sont pas décomposés. Mais si, pour décomposer le pyrophosphate de magnésien, on emploie un mélange de poids atomiques égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude, le mélange entre très facilement en fusion et la décomposition est tout à fait complète. Lorsqu'on traite par l'eau chaude la masse fondue, la totalité de la magnésie reste comme résidu : on la lave avec de l'eau chaude. La totalité de l'acide phosphorique existe à l'état d'acide phosphorique ordinaire dans la liqueur filtrée dont on peut, après l'avoir sursaturée par un acide, précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Dans quelques cas, on peut aussi ramollir la masse fondue au moyen d'une petite quantité d'eau, sursaturer par l'acide chlorhydrique et effectuer la précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien en sursaturant par l'ammoniaque. — On opère de cette manière lorsqu'on veut séparer d'un pyrophosphate de magnésien obtenu

par calcination une petite quantité d'alumine et de bases analogues qui ont été précipitées avec le phosphate ammoniac-magnésien dans une dissolution tartrique (page 716); mais on doit alors ajouter à la dissolution chlorhydrique une petite quantité d'acide tartrique.

On a proposé de séparer l'acide phosphorique de la magnésie en faisant chauffer la combinaison avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que la masse ait pris la consistance d'une bouillie (l'acide pyrophosphorique qui peut s'y trouver, est ainsi transformé en acide phosphorique ordinaire) et en y ajoutant ensuite de l'alcool concentré. Il se sépare ainsi du sulfate de magnésie, tandis que l'acide phosphorique reste dissous dans l'alcool. On lave le sulfate de magnésie avec de l'alcool concentré.

Le résultat que donne cette méthode, est inexact : en effet, on obtient une quantité de sulfate de magnésie moindre que celle que l'on devrait obtenir. Même lorsque, pour la précipitation et pour le lavage du précipité, on emploie, au lieu d'alcool concentré, un mélange d'alcool et d'éther, toute la magnésie n'est pas séparée à l'état de sulfate de magnésie.

On peut, au contraire, en décomposant par l'acide sulfurique les combinaisons de l'acide phosphorique et de la magnésie et en ajoutant ensuite du sulfate d'ammoniaque, réussir à opérer au moyen de l'alcool leur séparation complète : en effet, la combinaison double du sulfate de magnésie et du sulfate d'ammoniaque est plus insoluble dans l'alcool que le sulfate de magnésie seul. On doit, dans ce cas, opérer de la manière suivante : On chauffe la combinaison à une température très peu élevée avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que le tout forme une liqueur claire qui ait, après le refroidissement, la consistance d'un sirop épais. On ajoute une quantité de sulfate d'ammoniaque égale à celle de la combinaison phosphorique et on chauffe de nouveau très faiblement jusqu'à ce que la masse forme un sirop clair que l'on dissout dans une très petite quantité d'eau avec l'aide d'une température très peu élevée. On verse la liqueur claire dans une grande quantité d'alcool à 90 pour 100. Lorsque le précipité qui se produit s'est complètement déposé, on y ajoute encore de l'éther qui détermine un trouble qui est cependant très peu considérable. Au bout de plusieurs heures, on recueille le précipité sur un filtre et on le lave avec de l'alcool additionné d'éther. On dissout dans l'eau ce précipité, qui y est complètement soluble. Si l'on ajoute du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque à cette dissolution, il ne doit pas s'y produire le plus léger trouble. On peut alors y ajouter du phosphate de soude et y précipiter ainsi la magnésie à l'état de phosphate ammoniac-magnésien. Mais si l'on n'a pas opéré exactement comme on l'a indiqué, si notamment on a dissous le phosphate de magnésie dans l'acide sulfurique concentré en chauffant faiblement, si l'on a ajouté ensuite le sulfate d'ammoniaque et si l'on a versé sur la masse sirupeuse ainsi obtenue de l'alcool sans y ajouter une petite quantité d'eau, il se produit une masse dure qui ne peut pas être facilement divisée et qui, après avoir été filtrée et lavée, ne se dissout ordinairement pas complètement dans l'eau, mais laisse un résidu insoluble

qui est formé d'une très petite quantité de la combinaison qui n'a pas été décomposée.

Bien que l'on puisse obtenir par cette méthode des résultats exacts, on doit remarquer qu'elle est compliquée et coûteuse : aussi ne doit-elle être employée que dans des cas rares. On doit en outre observer ici que l'on peut bien obtenir par cette méthode la quantité exacte de la magnésie contenue dans la combinaison phosphorique, mais qu'il faut, pour cela, laver avec soin pendant longtemps le précipité au moyen d'alcool contenant de l'éther, en continuant jusqu'à ce que quelques gouttes de la liqueur filtrée, évaporées sur une lame de platine, ne laissent plus d'anneau noir qui disparaisse par la calcination au rouge : ce noircissement provient de ce que l'acide phosphorique réagit sur l'alcool à une température élevée. Si l'on néglige cette précaution, la dissolution aqueuse du résidu insoluble dans l'alcool donne, par une addition de chlorure d'ammonium, un précipité plus ou moins considérable, ou du moins un trouble. En outre, on ne peut pas déterminer avec exactitude la quantité d'acide phosphorique par cette méthode. En effet, même lorsque, pour chauffer le phosphate de magnésie avec l'acide sulfurique, on n'a employé qu'une chaleur très peu élevée, il se volatilise cependant une certaine quantité d'acide phosphorique.

Si le phosphate de magnésie se trouve dans une dissolution acide, on peut le décomposer complètement au moyen du carbonate de baryte. On ajoute à la dissolution acide un excès de ce dernier et on laisse le tout en contact pendant quelque temps à la température ordinaire : on recueille ensuite le précipité sur un filtre et on le lave avec de l'eau froide. Ce précipité contient la totalité de l'acide phosphorique : on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et, après avoir séparé au moyen de l'acide sulfurique la baryte dissoute, on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

La liqueur que l'on a séparée du précipité et dont on a précipité la baryte au moyen de l'acide sulfurique, contient la totalité de la magnésie que l'on peut également précipiter à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Cette méthode donne des résultats exacts, ce que l'on ne pouvait pas prévoir : en effet, l'acide phosphorique pur ne peut pas être complètement précipité de sa dissolution aqueuse par le carbonate de baryte. — Cette méthode ne doit du reste pas être préférée à l'emploi de l'acide nitrique et du mercure ; mais elle peut être employée avec avantage lorsque le phosphate de magnésie est en dissolution dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, cas dans lequel l'autre méthode ne doit pas être employée. Elle peut en outre être employée avec avantage lorsque, en même temps que la magnésie, il existe encore, dans la combinaison, d'autres bases fortes qui ne soient pas précipitées par le carbonate de baryte. Ces bases sont ainsi séparées de l'acide phosphorique en même temps que la magnésie.

Séparation de l'acide phosphorique et de la chaux.

La méthode par laquelle on effectue ordinairement la séparation de l'acide phosphorique et de la chaux, consiste à dissoudre la combinaison dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique et à ajouter de l'alcool et de l'acide sulfurique étendu à la dissolution. Il se précipite ainsi du sulfate de chaux qui est insoluble dans l'alcool et dont on effectue le lavage au moyen d'alcool étendu d'une petite quantité d'eau. On le dessèche ; on le calcine légèrement et on en déduit la quantité de la chaux. — Après avoir ajouté de l'eau à la liqueur filtrée, on en sépare l'alcool en la chauffant très légèrement, puis on y précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Quelle que soit la modification sous laquelle se trouve l'acide phosphorique dans le phosphate de chaux, on peut y déterminer exactement de cette manière la quantité de la chaux. Si l'acide phosphorique se trouve dans la combinaison à l'état d'acide phosphorique ordinaire, on obtient ainsi la quantité exacte de l'acide phosphorique. Mais si la combinaison contient une autre modification de l'acide phosphorique, ce dernier n'est pas précipité complètement par cette méthode et l'analyse devient plus compliquée. En effet, il faut ajouter alors à la liqueur un excès de carbonate alcalin, évaporer le tout jusqu'à siccité et calciner le résidu jusqu'à ce qu'il entre en fusion. Il vaut donc mieux décomposer seulement de la manière indiquée les combinaisons de l'acide phosphorique et de la chaux (lorsqu'on veut du moins y déterminer la quantité d'acide phosphorique) qui contiennent l'acide phosphorique à l'état d'acide phosphorique ordinaire.

On doit cependant observer ici plusieurs précautions. Lorsqu'on dissout le phosphate de chaux dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique, on doit éviter d'ajouter un excès inutile de ces acides dont il faut employer la plus petite quantité possible : si en effet on en met un trop grand excès, une quantité assez considérable de sulfate de chaux pourrait plus tard rester dissoute, ou, du moins, il est alors nécessaire d'ajouter une très grande quantité d'alcool concentré pour le séparer entièrement. Il vaudrait mieux dissoudre le phosphate de chaux dans l'acide acétique : mais lorsque ce sel a été calciné ou même seulement desséché, il ne peut plus être complètement dissous par l'acide acétique. On ajoute ensuite à la dissolution acide une certaine quantité d'un alcool qui ne soit pas trop étendu. On peut employer de l'alcool qui ait une pesanteur spécifique de 0,8 : on doit du reste en ajouter une quantité d'autant plus grande que l'on a employé plus d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique pour opérer la dissolution. On doit conseiller, dans ce cas, de saturer une grande partie de l'acide libre au moyen d'une petite quantité d'ammoniaque. Si la dissolution acide du sel est très étendue, on doit diminuer la quantité d'eau en l'évaporant à une température très peu élevée : pour effectuer l'évaporation, on ne doit pas faire

bouillir fortement, parce qu'il pourrait finir par se volatiliser une petite quantité d'acide phosphorique. On ajoute d'abord de l'alcool, puis une quantité suffisante d'acide sulfurique : mais on doit avoir soin de laisser reposer le tout pendant quelque temps ; en effet, le sulfate de chaux ne se sépare quelquefois qu'avec lenteur, surtout lorsque la dissolution est très acide. On lave ensuite le sulfate de chaux avec de l'alcool. On peut employer, à cet effet, de l'alcool d'une pesanteur spécifique de 0,8, étendu d'environ un tiers d'eau.

Après que le sulfate de chaux s'est bien déposé, il est nécessaire d'essayer la liqueur filtrée pour voir si la totalité de la chaux a réellement été séparée. On y ajoute de l'alcool concentré (et une petite quantité d'acide sulfurique), ce qui détermine souvent encore un léger précipité lorsque la dissolution contenait une grande quantité d'acide ou bien lorsqu'elle était trop étendue. Si on sursature par l'ammoniaque une portion de la liqueur (que l'on doit, après l'expérience, réunir avec l'autre portion), il ne doit pas se produire le moindre trouble.

On peut cependant décomposer encore le phosphate de chaux d'une autre manière.

La méthode par laquelle on obtient le résultat le plus exact, est sans contredit celle qui consiste à dissoudre le phosphate de chaux dans l'acide nitrique, à ajouter du mercure métallique à la dissolution et à opérer conformément à la méthode qui a été décrite avec détail page 708. L'emploi de cette méthode présente le grand avantage qu'elle permet d'analyser avec exactitude un phosphate de chaux, quelle que soit la modification sous laquelle l'acide phosphorique s'y trouve : en effet, par l'emploi de cette méthode, toutes les modifications de l'acide phosphorique sont transformées en acide phosphorique ordinaire. Il est en outre avantageux de l'employer lorsque l'acide phosphorique est en combinaison, non-seulement avec la chaux, mais encore avec d'autres bases fortes et notamment avec de la magnésie.

Tandis que, d'une part, l'expérience a montré que la chaux (de même que les autres bases fortes) peut être séparée de l'acide phosphorique par cette méthode plus complètement que par une autre méthode quelconque, il est vraiment bien digne de remarque que l'on ne puisse pas effectuer cette séparation, ou que, du moins, on ne puisse pas l'effectuer complètement en saturant exactement par l'hydrate de potasse ou l'hydrate de soude la dissolution nitrique du phosphate de chaux et en y précipitant ensuite l'acide phosphorique au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure. Lors même que l'on a opéré la saturation avec beaucoup de soin, il se précipite déjà des traces de phosphate de chaux, bien que la liqueur exerce encore sur le papier de tournesol une réaction acide. Mais si, d'autre part, avant de saturer la dissolution acide par l'hydrate de potasse, on a ajouté du nitrate de protoxyde de mercure à la dissolution nitrique, et si on a sursaturé ensuite par l'hydrate de potasse de manière que le précipité ait déjà pris une couleur noirâtre, la

liqueur filtrée contient néanmoins de petites quantités d'acide phosphorique.

Une troisième méthode par laquelle on peut séparer l'acide phosphorique de la chaux, est la suivante : On dissout le phosphate de chaux dans l'acide acétique, puis on ajoute de l'acide oxalique ou de l'oxalate de potasse à la dissolution que l'on doit préalablement étendre d'une quantité d'eau qui ne soit pas trop petite. La chaux est ainsi précipitée à l'état d'oxalate de chaux, tandis que la totalité de l'acide phosphorique reste dans la dissolution et peut, après avoir été saturée par l'ammoniaque, être précipitée à l'état de phosphate ammoniac-magnésien.

Mais comme le phosphate de chaux n'est complètement soluble dans l'acide acétique que lorsqu'il a été récemment précipité, tandis qu'il ne l'est pas lorsqu'il a été desséché et encore moins lorsqu'il a été calciné, on doit dissoudre dans l'acide nitrique ou dans l'acide chlorhydrique le phosphate de chaux à analyser, ajouter à la dissolution acide une quantité suffisante d'acétate de soude, puis de l'acide oxalique ou un oxalate alcalin, en ayant soin d'étendre préalablement le tout d'une grande quantité d'eau (1). Si la dissolution est suffisamment étendue, la chaux est complètement précipitée; après avoir lavé le précipité, le mieux est de le calciner fortement et de le transformer en chaux pure (page 33) dont on détermine le poids. On sursature par l'ammoniaque la liqueur filtrée préalablement étendue d'eau, puis on y précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniac-magnésien.

On obtient, par cette méthode, des résultats exacts. On doit seulement avoir soin d'étendre préalablement la dissolution, lorsqu'on veut en précipiter la chaux au moyen de l'acide oxalique. En effet, si l'on a employé beaucoup d'acétate de soude, il peut, dans des dissolutions concentrées, se séparer avec l'oxalate de chaux de l'oxalate acide de soude peu soluble, surtout lorsqu'on laisse reposer le tout pendant très longtemps avant de filtrer. D'autre part, on ne doit pas recueillir trop vite le phosphate ammoniac-magnésien, parce que, dans une liqueur qui contient de l'acide oxalique, le précipité ne se sépare que lentement. Il se sépare cependant plus rapidement lorsqu'on agite pendant quelque temps avec une baguette de verre.

Pour éviter qu'il ne se sépare de l'oxalate acide de soude peu soluble, on peut sursaturer par l'ammoniaque la dissolution du phosphate de chaux dans un acide et dissoudre le précipité dans l'acide acétique.

Lorsqu'une liqueur contient de l'acide phosphorique et de la chaux, il s'en précipite toujours par l'addition d'un excès d'ammoniaque une combinaison d'une composition tout à fait fixe, en sorte qu'il n'est pas néces-

(1) Si l'on a dissous le phosphate de chaux dans la plus petite quantité d'acide possible, on obtient, par l'addition de l'acétate de soude, un trouble qui provient de ce que la quantité d'acide acétique qui s'est séparée de l'acétate de soude, n'est pas suffisante pour dissoudre le phosphate de chaux. Il faut ajouter alors une quantité d'acide acétique ou même d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique assez grande pour que le trouble disparaisse.

saire d'en faire l'analyse spéciale dans le but d'y déterminer le rapport des deux parties constituantes. C'est toujours la combinaison $3\text{CaO} + \text{P}^2\text{O}^5$ qui se précipite ; la combinaison qui se précipite, présente toujours cette composition, soit qu'il se trouve dans la dissolution un excès de chaux ou un excès d'acide phosphorique, soit que la précipitation ait lieu à la température ordinaire ou à la température de l'ébullition ; le précipité présente également cette composition lors même que l'on a chauffé jusqu'à ce que l'excès d'ammoniaque se soit volatilisé. Lorsque, cependant, on opère la précipitation au moyen de l'ammoniaque à la température ordinaire en présence d'un excès de chaux, on doit préserver le tout du contact de l'air, afin que le phosphate de chaux ne soit pas mélangé de carbonate de chaux.

La combinaison $3\text{CaO} + \text{P}^2\text{O}^5$ qui se précipite par l'action de l'ammoniaque, est soluble en proportion assez considérable dans une dissolution de sels ammoniacaux, et notamment dans une dissolution de chlorure d'ammonium. Elle est également soluble dans l'eau pure, en sorte que, si on en opère le lavage avec de l'eau, on peut reconnaître, dans l'eau de lavage, la présence de la chaux, au moyen de l'acide oxalique et la présence de l'acide phosphorique au moyen du nitrate d'argent ou au moyen d'une dissolution d'un sel de magnésie avec addition de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque. Dans tous les cas, le précipité perd sa solubilité par une addition d'ammoniaque libre. On doit, par suite, laver le phosphate de chaux précipité par l'ammoniaque, de la même manière que le phosphate ammoniaco-magnésien, avec de l'eau à laquelle on a ajouté un tiers de liqueur ammoniacale.

Les os calcinés à blanc qui sont essentiellement composés de phosphate de chaux $3\text{CaO} + \text{P}^2\text{O}^5$, se dissolvent en petite quantité dans l'eau lorsqu'ils sont en poudre, et il en est ainsi, même lorsqu'ils ont été exposés au rouge blanc.

Si la précipitation a été opérée en présence d'un excès de chaux, cet excès de chaux se trouve dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du précipité et peut être déterminé par les méthodes connues ; on peut également déterminer dans la liqueur filtrée un excès d'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

La combinaison $3\text{CaO} + \text{P}^2\text{O}^5$ qui est précipitée par l'action de l'ammoniaque, peut être lavée avec de l'eau à la température ordinaire ou bien avec de l'eau chaude, lorsqu'on y a ajouté une quantité convenable d'ammoniaque. Comme le précipité est volumineux, il vaut souvent mieux, lorsqu'il est en quantité considérable, le laver dans un flacon par décantation et filtrer l'eau décantée.

Bien que sa précipitation ait lieu dans une liqueur qui contient de l'acide chlorhydrique ou d'autres combinaisons chlorées, le précipité, après le lavage complet, ne contient pas de chlore.

On a déjà indiqué, dans la première partie (ANALYSE QUALITATIVE, page 547), que le phosphate de chaux ne peut être décomposé complètement, ni par voie humide au moyen de la dissolution d'un carbonate alcalin, ni par la fusion avec un carbonate alcalin.

Séparation de l'acide phosphorique de la chaux et de la magnésie. — Analyse des os et de la substance que l'on désigne sous le nom de phosphate acide de chaux.

On a souvent besoin de séparer l'acide phosphorique de la chaux et de la magnésie; l'acide phosphorique se trouve notamment dans les os à l'état de combinaison avec ces deux bases.

On ne peut pas bien opérer leur séparation en ajoutant à la dissolution chlorhydrique ou nitrique de la combinaison une certaine quantité de carbonate de baryte pour précipiter l'acide phosphorique. L'acide phosphorique est complètement précipité, mais la séparation ultérieure de la chaux qui n'a pas été précipitée et de la baryte, est difficile et exige beaucoup de temps.

La séparation de l'acide phosphorique et des deux bases indiquées réussit très bien lorsqu'on traite la dissolution nitrique de la combinaison par le mercure métallique, conformément à la méthode indiquée déjà en plusieurs endroits. Après la séparation de l'acide phosphorique, on sépare la chaux de la magnésie par les méthodes connues.

Un autre mode de séparation qui donne également des résultats exacts, est le suivant : On dissout la combinaison dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique, et on y ajoute de l'acétate de soude, puis, après l'avoir étendue d'une quantité d'eau convenable, de l'acide oxalique qui précipite toute la chaux. Le précipité ne se dépose complètement qu'au bout de quelque temps; mais, en agitant avec une baguette de verre, on accélère beaucoup sa séparation. La liqueur filtrée contient la totalité de l'acide phosphorique et de la magnésie; ordinairement, il y a un excès d'acide phosphorique. Si l'on sursature par l'ammoniaque, il se sépare du phosphate ammoniacomagnésien dont on opère le lavage à la manière ordinaire au moyen d'eau ammoniacale; après avoir desséché le phosphate ammoniacomagnésien, on le calcine, et, dans le précipité calciné, on détermine la quantité de l'acide phosphorique et de la magnésie par le calcul. Il contient la totalité de la magnésie de la combinaison lorsque, dans la liqueur séparée du précipité, il se trouve encore de l'acide phosphorique que l'on précipite à l'état de phosphate ammoniacomagnésien en ajoutant un sel de magnésie et du chlorure d'ammonium.

Si, au contraire, la liqueur filtrée et séparée de l'oxalate de chaux contient un excès de magnésie et seulement une petite quantité d'acide phosphorique, le précipité qui s'y produit par l'action de l'ammoniaque, contient la totalité de l'acide phosphorique, mais une portion seulement de la magnésie. On obtient le restant de la magnésie en ajoutant du phosphate de soude à la liqueur filtrée et séparée du précipité et en la précipitant ainsi à l'état de phosphate ammoniacomagnésien.

Lorsque, dans une combinaison ou dans une dissolution, il existe une grande quantité de chaux, une petite quantité de magnésie et une quantité d'acide phosphorique qui ne soit pas suffisante pour former avec la totalité

de la chaux la combinaison $3\text{CaO} + \text{P}^2\text{O}^5$, ainsi que cela a lieu dans les os, on opère souvent l'analyse de la manière suivante : On dissout la combinaison dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique et on précipite, par la sursaturation au moyen de l'ammoniaque, du phosphate de chaux qui présente la composition indiquée. On lave le précipité avec de l'eau ammoniacale : on précipite dans la liqueur filtrée, au moyen de l'acide oxalique, la chaux qui y est contenue ; puis, dans la liqueur filtrée et séparée de l'oxalate de chaux, on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Mais, en suivant cette marche pour l'analyse dont il est ici question, on obtient des résultats inexacts. En effet, par l'action de l'ammoniaque, il se précipite, en même temps que le phosphate de chaux, du phosphate ammoniaco-magnésien, même lorsque la chaux est en excès par rapport à l'acide phosphorique.

On peut encore employer la méthode suivante pour séparer l'acide phosphorique de la chaux et de la magnésie : cependant cette méthode ne donne de bons résultats qu'en opérant avec beaucoup de précaution. Après avoir réduit la combinaison en poudre très fine, on la fait chauffer pendant quelque temps avec un excès d'acide sulfurique étendu en élevant la température presque jusqu'à l'ébullition ; on évapore la plus grande partie de l'eau, puis on mélange la liqueur avec le double de son volume d'alcool anhydre qui dissout l'acide phosphorique. On lave les sulfates avec de l'alcool. On les traite sur le filtre par de l'eau qui dissout facilement la totalité du sulfate de magnésie et seulement une partie du sulfate de chaux. Dans cette dissolution, on sépare la chaux de la magnésie par les méthodes connues. Le sulfate de chaux qui ne s'est pas dissous, est calciné, puis pesé. La dissolution alcoolique d'acide phosphorique est mélangée avec de l'eau, puis chauffée légèrement, afin de déterminer l'évaporation de l'alcool ; on y précipite ensuite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

De ce que nous avons dit page 735 sur la séparation de l'acide phosphorique et de la magnésie, on a pu voir que cette séparation ne peut être opérée que difficilement au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool, et qu'elle ne réussit surtout que lorsqu'on ajoute du sulfate d'ammoniaque. On a également indiqué en cet endroit que, par cette méthode, la détermination de l'acide phosphorique est inexacte.

On emploie quelquefois, pour séparer l'acide phosphorique de la chaux et de la magnésie, la méthode indiquée page 700, qui est basée sur l'insolubilité du phosphate d'étain. On a déjà indiqué en cet endroit que, lorsqu'on emploie cette méthode, il faut opérer avec beaucoup de précaution.

Lorsque, dans la combinaison dans laquelle il se trouve en même temps de l'acide phosphorique, de la magnésie et de la chaux, une portion de cette dernière est en combinaison avec de l'acide carbonique, ainsi que cela a lieu dans les os, on se sert, pour dissoudre dans l'acide chlorhydrique

ou dans l'acide nitrique la combinaison préalablement pulvérisée, d'un appareil dans lequel on puisse déterminer le poids de l'acide carbonique qui se dégage. [Les appareils qui peuvent servir à cet effet seront décrits plus loin, lorsqu'il sera question de la détermination de l'acide carbonique (à l'article CARBONE).] Si la combinaison contient du carbone libre, comme cela a lieu dans le charbon d'os, ce carbone reste insoluble. On le recueille sur un filtre et on le lave. La dissolution acide est alors analysée par la méthode qui a été décrite avec détail page 741. De la quantité d'acide carbonique obtenue, on déduit la quantité de carbonate de chaux; l'acide phosphorique était combiné avec la chaux et la magnésie à l'état de $3\text{CaO} + \text{P}^2\text{O}^5$ et de $3\text{MgO} + \text{P}^2\text{O}^5$. Si, d'après le calcul, il reste encore une quantité considérable de chaux, cette chaux se trouvait dans la combinaison à l'état libre (comme cela arrive presque toujours pour le charbon d'os qui ne peut pas être employé pour décolorer). On doit observer ici que les os contiennent de petites quantités de fluor à l'état de fluorure de calcium. (En ce qui concerne la détermination du fluor dans la combinaison phosphorique, il ne peut en être question que plus tard à l'article FLUOR.)

Cette méthode doit être modifiée lorsqu'on veut l'appliquer à l'analyse des produits commerciaux de même ordre qui sont destinés à être employés comme engrais. Dans ces combinaisons, le phosphate de chaux a été, suivant les analyses de *Weber*, presque complètement décomposé par l'acide sulfurique étendu ou par l'acide chlorhydrique; elles sont donc formées de sulfate de chaux ou de chlorure de calcium, ou même de ces deux sels mélangés avec de l'acide phosphorique libre. Elles ne contiennent ordinairement qu'une petite quantité de phosphate de chaux non décomposé. Il n'y existe pas de phosphate acide de chaux; en effet l'acide phosphorique libre, lorsqu'il est étendu, n'exerce à la température ordinaire qu'une action dissolvante presque nulle sur le phosphate de chaux, ou si, du moins, il exerce sur ce sel une action dissolvante, elle est très faible.

Pour s'assurer de la présence ou de l'absence de l'acide sulfurique libre dans ces combinaisons, on les traite par l'alcool et on filtre au bout de quelques heures; après avoir étendu la liqueur d'une quantité d'eau suffisante, on l'essaye au moyen du chlorure de baryum. On peut reconnaître immédiatement la présence de l'acide chlorhydrique, en mettant au-dessus du produit sec, sans le chauffer, une baguette de verre humectée d'ammoniaque; il se produit des fumées blanches. Si, pour la préparation du produit, on a employé de l'acide chlorhydrique, les fumées apparaissent tout de suite lorsqu'on chauffe le produit; en effet, l'acide phosphorique libre exerce alors sur le chlorure de calcium une action décomposante.

Comme la valeur de ce produit est estimée d'après la quantité d'acide phosphorique qu'il contient, la détermination de cet acide à l'état de $3\text{CaO} + \text{P}^2\text{O}^5$ suffit dans beaucoup de cas lorsque ce produit est destiné à un emploi industriel. Mais il ne suffit pas, pour cela, de précipiter par

l'ammoniaque la liqueur que l'on obtient en traitant le produit par l'eau. Si, en effet, le produit a été préparé au moyen de l'acide sulfurique étendu, il se dissout proportionnellement à la quantité d'eau employée des quantités variables de sulfate de chaux peu soluble qui ne sont ordinairement pas suffisantes pour que tout l'acide phosphorique puisse être précipité par l'ammoniaque à l'état de $3\text{CaO} + \text{P}^2\text{O}^5$. Il vaut donc mieux laver le précipité avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus de précipité par l'action de l'ammoniaque, ajouter du chlorure de calcium et précipiter au moyen de l'ammoniaque tout l'acide phosphorique à l'état de $3\text{CaO} + \text{P}^2\text{O}^5$. On recueille le précipité sur un filtre, en ayant soin de le tenir à l'abri du contact de l'air et on le lave avec de l'eau ammoniacale. Comme le produit sec n'est pas un mélange complètement homogène, on ne doit pas conseiller d'en prendre une trop petite quantité pour en faire l'analyse. On doit, d'après *Weber*, en prendre 10 grammes, les laver avec de l'eau jusqu'à ce que l'ammoniaque ne produise plus de précipité dans l'eau de lavage, étendre la liqueur jusqu'à ce qu'il y en ait en tout un litre et prendre 100 centimètres cubes de cette liqueur pour en faire l'analyse.

Si l'on veut cependant déterminer l'acide phosphorique avec une plus grande exactitude et si l'on veut surtout déterminer la quantité de toutes les parties constituantes de la dissolution, on ajoute du nitrate d'argent à cette dissolution, et on détermine ainsi le chlore à l'état de chlorure d'argent; on sépare l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique; on détermine ensuite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum à l'état de sulfate de baryte, puis on sépare l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfurique; le sulfate de baryte qui se précipite, est alors un peu difficile à séparer du sulfate de chaux par des lavages. La liqueur contient la totalité de l'acide phosphorique et contient du sulfate de chaux (ainsi qu'une petite quantité de sulfate de magnésie qui est du reste si faible qu'on peut à peine en tenir compte). On l'évapore dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce qu'il commence à se volatiliser de l'acide sulfurique; la totalité de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique est ainsi chassée. On précipite alors le sulfate de chaux au moyen de l'alcool, et, après avoir ajouté de l'eau à la liqueur filtrée, on en chasse l'alcool en chauffant légèrement; on sursature ensuite par l'ammoniaque (ce qui détermine la précipitation d'une petite quantité de phosphate ammoniaco-magnésien et ordinairement aussi d'une petite quantité de phosphate de sesquioxyde de fer) et on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On reconnaît ainsi que la chaux trouvée est précisément en quantité suffisante pour saturer l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, et qu'une très petite quantité de chaux seulement a été enlevée avec l'acide phosphorique par le lavage.

Le résidu de l'opération, après avoir été lavé avec de l'eau, contient du phosphate de chaux non décomposé et du sulfate de chaux en quantités variables, suivant que le lavage a été continué pendant un temps plus ou

moins long, et de plus du charbon, du sable et du sesquioxyde de fer. On le traite à chaud par l'acide chlorhydrique qui dissout le phosphate de chaux, le sesquioxyde de fer et le sulfate de chaux, tandis que le charbon et le sable restent insolubles. La dissolution filtrée est sursaturée par l'ammoniaque qui précipite le phosphate de chaux avec le sesquioxyde de fer. Le précipité est peu considérable et d'autant plus faible que les os ou le charbon d'os à analyser avaient été plus complètement décomposés par les acides. Si l'on veut déterminer la composition du précipité, c'est au moyen de l'acide nitrique et du mercure métallique (page 708) que l'on y arrive le mieux. — Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de ce précipité, il ne resté plus que de la chaux et de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de chaux. On peut l'évaporer; mais, en calcinant le résidu de l'évaporation, on n'obtient pas la quantité exacte de sulfate de chaux, parce que, en calcinant le sulfate de chaux avec du chlorure d'ammonium, il est en partie décomposé. On doit donc ajouter de nouveau de l'acide sulfurique au résidu de la calcination et calciner ensuite le tout.

Séparation de l'acide phosphorique et de la strontiane.

Pour opérer la séparation de l'acide phosphorique et de la strontiane, on peut dissoudre la combinaison dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique, et traiter ensuite la dissolution par l'alcool et l'acide sulfurique étendu comme pour la séparation de l'acide phosphorique et de la chaux (page 737) : on peut employer ici un alcool plus étendu; en effet, le sulfate de strontiane est insoluble même dans l'alcool étendu.

On obtient sans contredit les résultats les plus exacts en décomposant la combinaison par l'acide nitrique et le mercure métallique, conformément à la méthode qui a été décrite page 708.

Si l'on a précipité, au moyen de l'ammoniaque, du phosphate de strontiane dans une dissolution acide, le précipité présente une composition analogue à celle du phosphate de chaux qui a été précipité de la même manière (page 739). Il est un peu soluble dans l'eau; mais il est encore plus soluble dans les dissolutions des sels ammoniacaux; il est au contraire précipité par l'ammoniaque de ces deux dissolutions. Il doit donc être lavé avec de l'eau ammoniacale.

Par la fusion avec le carbonate de soude, le phosphate de strontiane est mieux décomposé que le phosphate de chaux; cependant il n'est pas complètement décomposé.

Séparation de l'acide phosphorique et de la baryte.

Pour opérer la séparation de l'acide phosphorique et de la baryte, on dissout dans l'acide nitrique ou mieux dans l'acide chlorhydrique la combinaison qui les contient tous deux ensemble, puis on précipite dans la dissolution la baryte au moyen de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de

baryte. Dans la dissolution filtrée, on précipite immédiatement l'acide phosphorique qui y est contenu à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, pourvu que cet acide soit à l'état d'acide phosphorique ordinaire. Si l'acide phosphorique est à l'état d'acide métaphosphorique, on ne peut pas, d'après *Scheerer*, en séparer complètement au moyen de l'acide sulfurique la baryte à la température ordinaire; mais on peut, avec l'aide d'une ébullition prolongée, arriver à une séparation complète.

Par la fusion avec le carbonate de soude, le phosphate de baryte est mieux décomposé que le phosphate de chaux; il est également décomposé par ce moyen mieux que le phosphate de strontiane; mais sa séparation complète ne peut être effectuée qu'avec difficulté.

Si, dans une dissolution acide, on précipite le phosphate de baryte au moyen de l'ammoniaque, le précipité qui se produit, est déjà soluble en quantité assez considérable dans l'eau pure, mais il est encore plus soluble dans les dissolutions des sels ammoniacaux. Il est du reste précipité dans les deux dissolutions par l'ammoniaque si complètement, qu'il ne reste dans ces dissolutions que des traces excessivement faibles de baryte. On doit, pour en opérer le lavage, se servir d'eau ammoniacale.

Séparation de l'acide phosphorique et des oxydes alcalins.

La méthode dont on s'est servi jusqu'ici assez généralement pour effectuer cette séparation, consiste à dissoudre dans l'eau un poids déterminé du phosphate et à ajouter à la dissolution un excès d'une dissolution d'acétate de plomb. L'acide phosphorique est ainsi entièrement précipité à l'état de phosphate de plomb, même lorsque la combinaison à analyser était acide; en effet, le phosphate de plomb est insoluble dans l'acide acétique. On doit cependant conseiller dans ce cas d'ajouter une petite quantité d'ammoniaque. Après avoir chauffé le tout, on recueille le précipité sur un filtre. Par les motifs que nous avons indiqués page 706, on ne peut pas déduire immédiatement du poids du phosphate de plomb la quantité d'acide phosphorique; on doit y déterminer la quantité d'oxyde de plomb par la méthode décrite page 723. — Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du phosphate de plomb, on pourrait précipiter l'excès d'oxyde de plomb au moyen d'un courant de gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de plomb; mais il vaut mieux, ou du moins cela présente moins de difficultés, ajouter à la liqueur une dissolution de carbonate d'ammoniaque; l'excès d'oxyde de plomb est ainsi précipité à l'état de carbonate de plomb. — On filtre, on évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée et on calcine le résidu. Du poids de carbonate obtenu, on déduit la quantité d'oxyde alcalin. Lorsqu'on ne peut pas opérer cette détermination avec exactitude, ainsi que cela se présente pour le carbonate de potasse par exemple, on traite le sel par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique, et, du poids du sulfate ou du chlorure, on déduit la quantité d'oxyde alcalin que contient la combinaison phosphorique.

Une meilleure méthode est sans contredit celle qui consiste à traiter la combinaison par l'acide nitrique, ou, lorsque c'est une dissolution de phosphate dont on veut opérer l'analyse, à y ajouter de l'acide nitrique, puis du mercure métallique, et à opérer conformément aux indications détaillées que nous avons données page 708.

Les combinaisons de la lithine et de l'acide phosphorique peuvent surtout être analysées convenablement par cette méthode; en effet, elles sont en partie très peu solubles dans l'eau.

Le meilleur moyen d'analyser les combinaisons insolubles dans l'eau que les phosphates alcalins forment avec le phosphate de chaux et le phosphate de magnésie, est aussi de les dissoudre dans l'acide nitrique et de traiter la dissolution par le mercure métallique.

Les combinaisons des oxydes alcalins et de l'acide phosphorique dans lesquelles l'acide phosphorique est à l'état d'acide phosphorique ordinaire, peuvent cependant, lorsqu'elles sont en dissolution, être décomposées par le nitrate de protoxyde de mercure. Pour décomposer ainsi un sel alcalin solide de l'acide phosphorique ordinaire, on le mélange avec un peu plus de trois fois autant de nitrate basique de protoxyde de mercure ($3\text{Hg}^2\text{O} + 2\text{Az}^2\text{O}^5 + 2\text{H}^2\text{O}$) réduit en poudre fine; on agite le mélange avec de l'eau de manière à en former une bouillie; on laisse le tout en contact pendant quelque temps, puis on y ajoute de l'eau. Lors même que le phosphate est acide, il est entièrement décomposé ainsi par le nitrate basique de protoxyde de mercure. On filtre pour séparer le résidu insoluble que l'on a soin de laver avec de l'eau qui tient en dissolution une petite quantité de nitrate de protoxyde de mercure. Dans la liqueur filtrée, on sépare le mercure d'abord au moyen de l'acide chlorhydrique, puis au moyen d'une petite quantité d'hydrogène sulfuré, ou par un autre procédé, puis on détermine l'oxyde alcalin de préférence à l'état de sulfate. Quant au résidu insoluble, on le traite de la manière qui a été déjà indiquée précédemment.

Si la dissolution qui contient le phosphate alcalin est acide, on l'évapore afin d'en séparer l'acide libre. Si la dissolution contient une grande quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, on ne doit pas conseiller d'employer cette méthode parce que la quantité de résidu insoluble serait trop considérable. Dans ce cas, surtout lorsqu'il n'y a que de l'acide chlorhydrique, on opère mieux la séparation au moyen du carbonate de baryte.

Si le phosphate se trouve dans une dissolution qui ne contient pas d'acide libre, ou qui n'en contient qu'une quantité très petite, on ajoute immédiatement à la dissolution une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure.

Il n'est pas possible de séparer les oxydes alcalins de l'acide phosphorique au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool. Même lorsqu'on fait chauffer le phosphate alcalin avec de l'acide sulfurique conformément à ce qui a été indiqué page 735, lorsqu'on additionne ensuite le tout d'une

quantité égale de sulfate d'ammoniaque, lorsqu'on traite par de l'alcool additionné d'éther et lorsqu'on lave avec de l'alcool additionné d'éther, il se produit une perte considérable de sulfate alcalin. Plus le lavage est prolongé, plus la perte est considérable.

Séparation de l'acide phosphorique lorsqu'il est combiné en même temps avec des bases fortes et des bases faibles.

On a déjà indiqué (page 735) que les bases fortes, oxydes alcalins, oxydes alcalino-terreux, ainsi que la magnésie et quelques autres, peuvent être séparées de l'acide phosphorique au moyen du carbonate de baryte ; on a du reste observé en même temps que les bases faibles comme l'alumine, le sesquioxyde de fer et les autres bases de la même espèce, étaient précipitées avec l'acide phosphorique et étaient séparées ainsi des bases fortes.

Il est très avantageux de suivre cette marche lorsque la présence de l'alumine empêche d'employer la méthode incomparablement plus courte qui consiste à séparer les bases de l'acide phosphorique au moyen de l'acide nitrique et du mercure métallique.

On doit alors opérer de la manière suivante : Lorsque la combinaison phosphorique a été calcinée et lorsque, par suite, l'acide phosphorique ordinaire a été transformé en acide pyrophosphorique, on la dissout dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique et on chauffe la dissolution pendant plusieurs heures afin d'y transformer l'acide pyrophosphorique en acide phosphorique ordinaire. On ne doit cependant chauffer qu'au bain-marie, afin qu'il ne puisse pas se volatiliser de l'acide phosphorique.

Après le refroidissement, on étend d'eau la dissolution et on y ajoute du carbonate de baryte jusqu'à ce qu'elle présente une réaction complètement neutre. Il est bon de laisser reposer le tout pendant plusieurs jours en agitant fréquemment ; on filtre ensuite et on lave le résidu insoluble avec de l'eau à la température ordinaire. Comme le résidu insoluble contient un excès de carbonate de baryte et comme ce dernier est légèrement soluble, surtout dans les liqueurs qui contiennent de l'acide carbonique libre, il n'est pas possible d'arriver à ce que l'eau de lavage ne laisse aucun résidu lorsqu'on l'évapore sur une lame de platine. Pour voir si l'on peut cesser de continuer le lavage, on doit opérer de préférence de la manière suivante : Lorsque le résidu que laisse l'eau de lavage est très faible, on en prend une quantité qui ne doit pas être trop peu considérable et on en précipite la baryte au moyen de l'acide sulfurique. Après avoir séparé le sulfate de baryte par filtration, on sursature par l'ammoniaque et on ajoute de l'acide oxalique à la liqueur. Si la liqueur à analyser contient de la chaux comme cela se présente presque toujours, il se produit au bout de quelque temps, tant que le lavage n'est pas encore terminé, une petite quantité d'oxalate de chaux qui trouble la liqueur. On doit continuer à laver jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus d'oxalate de chaux. Si la com-

binaison à analyser ne contient pas de chaux ou n'en contient qu'une petite quantité, le lavage s'opère avec bien plus de facilité. — Si la combinaison est en dissolution dans l'acide chlorhydrique, le lavage est terminé lorsque l'eau de lavage essayée ne présente plus aucune trace de chlore.

On ajoute l'eau de lavage à la liqueur filtrée et séparée du résidu insoluble, puis on la traite par l'acide sulfurique qui en sépare la baryte dissoute. On recueille sur un filtre le précipité qui se produit et on en opère le lavage. Ce lavage présente de grandes difficultés lorsque le précipité contient du sulfate de chaux, et la séparation complète n'est pas possible par le lavage avec de l'eau pure, lorsque la quantité de sulfate de chaux est considérable. Lorsque, par suite, on a continué le lavage jusqu'à ce que tous les sulfates, à l'exception du sulfate de chaux, soient séparés du sulfate de baryte, on traite ce dernier à la température ordinaire par une dissolution de carbonate alcalin, en choisissant de préférence pour cela le carbonate d'ammoniaque. En se conformant aux indications qui ont été données page 38, on obtient toute la chaux qui était encore contenue dans le sulfate de baryte, et on ajoute sa dissolution chlorhydrique ou nitrique à la dissolution des autres bases fortes. — Si l'on veut, par un lavage prolongé, effectuer la séparation totale de la chaux et du sulfate de baryte, et si l'on emploie dans ce but une eau de lavage qui ait été additionnée d'acide chlorhydrique (dans lequel le sulfate de chaux est plus soluble que dans l'eau pure), il se présente une difficulté dont on n'a pas non plus tenu suffisamment compte dans d'autres occasions. Le sulfate de baryte n'est pas complètement insoluble, surtout à chaud, dans de l'eau qui contient une grande quantité d'acide et notamment d'eau régale. Par un lavage très prolongé à chaud avec de l'eau acide, il se dissout par suite une quantité extrêmement faible de sulfate de baryte.

La liqueur, filtrée et séparée du sulfate de baryte, est saturée par l'ammoniaque. Elle doit rester complètement claire; en effet tout l'acide phosphorique en a été séparé par le carbonate de baryte. On y ajoute ensuite de l'acide oxalique et on recueille au bout de quelque temps sur un filtre l'oxalate de chaux. On concentre par évaporation la liqueur filtrée et séparée de l'oxalate de chaux et on y sépare les oxydes alcalins de la magnésie, de préférence au moyen du carbonate d'ammoniaque (page 52).

Le résidu insoluble que l'on obtient par le traitement au moyen du carbonate de baryte, contient la totalité de l'acide phosphorique et des bases faibles, alumine, sesquioxyde de fer, et autres bases de la même espèce. On le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, et, après avoir étendu d'eau la dissolution, on en précipite la baryte au moyen de l'acide sulfurique.

Pour dissoudre le résidu insoluble, on doit toujours employer de l'acide chlorhydrique et non de l'acide nitrique, parce que la présence de cet acide présenterait quelques inconvénients dans le cours ultérieur de l'analyse. Pour dissoudre dans l'acide chlorhydrique le résidu insoluble et

pour précipiter de la dissolution la baryte par l'acide sulfurique, on doit éviter avec soin d'employer un excès inutile d'acide, parce que le reste de l'opération deviendrait par là beaucoup plus difficile. En effet l'acide libre doit être saturé par le carbonate de soude, et la grande quantité de sel qui se produit ainsi, rend beaucoup plus difficiles l'évaporation des liqueurs, la complète dessiccation du résidu et son traitement ultérieur. Après la précipitation de la baryte, on ne doit pas concentrer la liqueur par évaporation pour en chasser l'excès d'acide libre, parce que cela pourrait causer une perte d'acide phosphorique.

On neutralise la liqueur acide avec du carbonate de soude. Il se produit ainsi un précipité de phosphate d'alumine et de phosphate de sesquioxyde de fer. Sans le séparer, on évapore le tout jusqu'à siccité en terminant l'évaporation au bain-marie, afin qu'il ne s'effectue pas de perte par soubresauts. Le résidu de la dessiccation est pulvérisé avec précaution dans un mortier d'agate et mélangé ensuite intimement avec une quantité à peu près égale d'acide silicique très pur et avec une quantité de carbonate de soude sextuple de celle du phosphate employé. Ce qui adhère encore à la capsule dans laquelle l'évaporation s'est faite, est détaché avec de l'eau et transvasé dans un creuset de platine dans lequel on évapore le tout. On introduit ensuite dans ce creuset le mélange salin et on calcine. Il est bon d'employer un creuset de platine aussi grand que possible et de ne le remplir de mélange salin que jusqu'à la moitié de son contenu, parce que le dégagement d'acide carbonique peut sans cela déterminer un boursoufflement de la masse assez fort pour qu'il en passe une partie pardessus les bords du creuset, si le creuset est trop petit. On ne chauffe d'abord que faiblement, mais on élève ensuite peu à peu la température jusqu'au rouge intense. Il n'est pas précisément nécessaire que la masse fonde; mais comme, par la fusion, on obtient un mélange plus intime des différentes parties de la masse, on doit s'efforcer d'y atteindre.

Après le refroidissement, on ajoute de l'eau au résidu de la calcination et on laisse digérer le tout jusqu'à ce que le résidu insoluble forme une poudre fine; on ajoute ensuite une dissolution de chlorure d'ammonium et on évapore au bain-marie jusqu'à siccité. Il se sépare encore ainsi beaucoup d'acide silicique et d'alumine.

La liqueur, filtrée et séparée ainsi du précipité, contient l'acide phosphorique qui était combiné avec toutes les bases. On sursature cette liqueur par l'acide chlorhydrique, par l'action duquel il ne doit se séparer ni alumine, ni acide silicique. Même par la sursaturation ultérieure au moyen de l'ammoniaque, il ne doit se produire aucun trouble; en effet, ce trouble ne pourrait provenir que d'une séparation d'alumine dont la totalité doit être contenue dans le résidu insoluble.

Dans la dissolution sursaturée par l'ammoniaque, on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Pour pouvoir enlever du filtre le résidu insoluble dont on a séparé par filtration la liqueur qui contient l'acide phosphorique, on le dessèche. On

opère la combustion du filtre à une température peu élevée et on ajoute la cendre au résidu. On traite par l'acide chlorhydrique; on évapore le tout jusqu'à siccité, en terminant l'évaporation au bain-marie; on humecte avec de l'acide chlorhydrique la masse desséchée; on ajoute au bouf de quelque temps de l'eau et on sépare l'acide silicique par filtration.

La liqueur filtrée contient de l'alumine et du sesquioxyde de fer, quelquefois aussi une très petite quantité de chaux. On précipite par suite les premières bases au moyen de l'ammoniaque et, dans la dissolution filtrée, on précipite au moyen de l'acide oxalique la petite trace de chaux que l'on ajoute à celle obtenue antérieurement.

L'alumine et le sesquioxyde de fer sont dissous dans l'acide chlorhydrique et séparés l'un de l'autre par les méthodes connues (page 148).

Ce mode d'analyse est d'une exécution difficile et exige beaucoup de temps. Il ne doit donc être employé que lorsque, avec l'acide phosphorique, il y a en même temps de l'alumine et des bases fortes. S'il n'y a pas d'alumine, on doit préférer la méthode décrite précédemment (page 708) dans laquelle on opère la séparation au moyen de l'acide nitrique et du mercure.

Lorsqu'il y a en même temps de la chaux et de l'alumine, on ne peut pas, dans la dissolution nitrique neutralisée par l'hydrate de potasse, séparer l'alumine de la chaux au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure (pages 733 et 738).

La méthode décrite présente surtout de grandes difficultés d'exécution et exige surtout beaucoup de temps lorsque la combinaison contient de la chaux; or, c'est précisément dans les cas dans lesquels il y a de l'alumine qu'il se rencontre généralement aussi de la chaux. Mais c'est surtout lorsqu'il n'y a pas de chaux qu'elle doit être employée.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHOREUX.

Si l'on veut déterminer dans une dissolution la quantité d'acide phosphoreux qui s'y trouve et si cette dissolution ne contient aucune substance fixe, on peut en déterminer la quantité au moyen d'un poids connu d'oxyde de plomb, ainsi qu'on l'a indiqué pour l'acide phosphorique (page 694). On ajoute à la dissolution, outre l'oxyde de plomb, de l'acide nitrique afin de transformer en l'oxydant l'acide phosphoreux en acide phosphorique; on évapore jusqu'à siccité dans une capsule de platine ou de porcelaine et on y chauffe fortement le résidu de l'évaporation; on introduit alors ce résidu dans un creuset de platine; on lave bien la capsule, on évapore le tout dans un creuset de platine jusqu'à siccité; on calcine le résidu, puis on le pèse. Il contient de l'oxyde de plomb et de l'acide phosphorique; de la quantité de ce dernier, on déduit par le calcul la quantité d'acide phosphoreux qui existait dans la dissolution.

C'est seulement à une température élevée que le nitrate de plomb qui se produit, peut surtout déterminer l'oxydation complète de l'acide phosphoreux. On doit opérer ici avec précaution. La masse se boursoufle, ce

qui peut facilement déterminer une perte. Il vaut mieux par suite effectuer cette oxydation dans une capsule et non dans un creuset de platine.

Outre l'acide nitrique, la dissolution ne doit contenir aucun des acides indiqués (page 694). Mais si quelques-uns de ces acides s'y trouvent, et si, notamment, il y existe de l'acide chlorhydrique, on doit, pour opérer l'oxydation de la dissolution, traiter cette dissolution par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique. On chauffe le tout et on précipite enfin l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Lorsqu'on veut analyser les combinaisons salines de l'acide phosphoreux et déterminer la quantité d'acide qu'elles contiennent, on doit les transformer d'abord en phosphates en les oxydant au moyen de l'acide nitrique. On en traite dans une capsule de platine ou de porcelaine un poids déterminé par l'acide nitrique pur; on évapore le tout jusqu'à siccité, on chauffe fortement; on enlève la masse solide que l'on transporte dans un creuset de platine; on lave bien la capsule, on ajoute les eaux de lavage à la masse solide contenue dans le creuset; on évapore jusqu'à siccité et on calcine la masse desséchée.

Le meilleur moyen de transformer en acide phosphorique dans une dissolution l'acide phosphoreux, soit qu'il y existe à l'état de liberté ou à l'état de combinaison saline, est de traiter la dissolution par l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse. Au moyen de l'acide nitrique seul, cette oxydation ne s'opère qu'incomplètement même à chaud, bien que les dissolutions soient assez concentrées, et elle n'est complète que lorsque, par l'évaporation, la liqueur a atteint presque une consistance sirupeuse et lorsque la température à laquelle on chauffe est très élevée.

Les phosphites neutres sont ainsi transformés en pyrophosphates. Les phosphites contiennent de l'eau qui ne peut pas être séparée du sel par l'action de la chaleur seule sans que ce sel se décompose. On détermine la quantité de cette eau par la comparaison du poids de phosphate que donne l'oxydation avec le poids de phosphite employé. Pour obtenir une confirmation du résultat, on peut encore déterminer par l'analyse la composition du phosphate.

Les combinaisons que cet acide forme avec les oxydes alcalins sont toutes solubles dans l'eau; les combinaisons que cet acide forme avec les autres bases sont ou très peu solubles ou insolubles dans l'eau, mais elles se dissolvent dans les acides. On peut, dans ces dissolutions acides, précipiter, comme dans les dissolutions des phosphates, les bases métalliques au moyen du gaz hydrogène sulfuré, au moyen du sulfure d'ammonium ou bien au moyen d'autres réactifs.

On peut du reste très bien déterminer dans les phosphites l'acide phosphoreux d'une manière indirecte. On peut, au moyen de cet acide phosphoreux, réduire l'or contenu dans une dissolution de sesquichlorure d'or, et déduire de la quantité d'or réduit la quantité d'acide phosphoreux. Un atome d'acide phosphoreux peut déterminer la séparation des deux tiers d'un double atome d'or d'une dissolution de sesquichlorure d'or.

Mais, par les motifs qui ont déjà été indiqués page 369, on obtient une quantité d'or réduit moindre que celle que l'on devrait obtenir. Cependant on obtient un résultat très bon et très exact lorsqu'on transforme par oxydation au moyen du bichlorure de mercure l'acide phosphoreux en acide phosphorique. On opère ici presque de la même manière que pour la détermination du mercure à l'état de protochlorure de mercure au moyen de l'acide phosphoreux (page 282). On ajoute à la dissolution de l'acide phosphoreux ou du phosphite un excès de dissolution de bichlorure de mercure et une petite quantité d'acide chlorhydrique. Si le phosphite est insoluble dans l'eau, on emploie sa dissolution dans l'acide chlorhydrique. On peut chauffer légèrement le tout : mais cela n'est pas absolument nécessaire, puisque, même à la température ordinaire, la réduction du bichlorure de mercure à l'état de protochlorure s'effectue complètement, bien que ce soit seulement en beaucoup plus de temps. Au bout de plusieurs jours, on recueille sur un filtre et on lave le protochlorure de mercure qui s'est séparé et qui souvent, lorsque la réduction s'est opérée à la température ordinaire et, par suite, très lentement, se dépose sous la forme d'un précipité nacré, très nettement cristallin ; on le dessèche ensuite à 100 degrés. Par l'action d'un atome d'acide phosphoreux sur 4 atomes de bichlorure de mercure, il se sépare 2 atomes de protochlorure de mercure. Comme le poids atomique du mercure est très considérable, la quantité de protochlorure de mercure qui se sépare, même pour une petite quantité d'acide phosphoreux, est très considérable. L'acide phosphoreux peut donc être déterminé de cette manière avec une grande exactitude.

On peut ensuite, dans la liqueur filtrée et séparée du protochlorure de mercure, précipiter le mercure au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de mercure et déterminer ensuite la quantité de l'acide phosphorique qui s'est produit, ainsi que la quantité de la base qui était combinée avec l'acide phosphoreux.

DOSAGE DE L'ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

L'acide hypophosphoreux présente avec l'acide phosphoreux, dans la manière dont il se comporte à l'égard des réactifs, une ressemblance telle que sa détermination peut être opérée dans la plupart des cas tout à fait de la même manière que celle de ce dernier. Lorsque l'acide hypophosphoreux se trouve dans une dissolution, on peut opérer sa détermination au moyen de l'oxyde de plomb et de l'acide nitrique. Lorsqu'on oxyde ainsi les hypophosphites au moyen de l'acide nitrique en se conformant au mode d'opérer indiqué pour les phosphites, on obtient des métaphosphates. Ces métaphosphates peuvent être dissous par les acides étendus ; il ne se forme pas ici de métaphosphates insolubles dans l'eau et dans les acides (ANALYSE QUALITATIVE, page 536). Par la calcination des hypophosphites à l'abri du contact de l'air, on obtient des pyrophosphates. Quelques

hypophosphites comme l'hypophosphite de cobalt et l'hypophosphite de nickel, donnent seuls, par la calcination à l'abri du contact de l'air, des mélanges de métaphosphates et de pyrophosphates qui ne se dissolvent pas dans l'acide chlorhydrique et qui ne deviennent solubles que lorsqu'on les chauffe avec l'acide sulfurique concentré (ANALYSE QUALITATIVE, page 522).

Les combinaisons salines de l'acide hypophosphoreux contiennent, comme les combinaisons salines de l'acide phosphoreux, de l'eau qui ne peut pas en être séparée sans que le sel se décompose complètement. On peut déterminer la quantité de cette eau en comparant le poids du phosphate résultant de l'oxydation de l'hypophosphite avec le poids de l'hypophosphite employé. Pour obtenir un contrôle de ce résultat, on peut déterminer par l'analyse la composition du phosphate.

Comme les hypophosphites sont tous solubles dans l'eau, on peut précipiter de ces dissolutions les bases par les méthodes au moyen desquelles on les précipite ordinairement. Si l'acide hypophosphoreux est combiné avec des oxydes métalliques, on peut précipiter ces oxydes au moyen des oxydes alcalins lorsque leur précipitation peut être effectuée de cette manière. Si l'acide hypophosphoreux est combiné avec des oxydes terreux, on en opère la précipitation complète au moyen des réactifs, en se conformant aux indications qui ont été données dans les chapitres précédents. L'acide hypophosphoreux ne participe pas à la propriété de l'acide phosphorique d'être un obstacle à la précipitation complète des bases insolubles par l'action des oxydes alcalins.

Dans une dissolution, l'acide hypophosphoreux ne peut, pas plus que l'acide phosphoreux, être complètement oxydé au moyen de l'acide nitrique. Cette oxydation s'effectue seulement par l'évaporation, et surtout par la décomposition du nitrate. L'oxydation de l'acide hypophosphoreux peut du reste très bien être opérée en chauffant avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse la dissolution dans laquelle il se trouve.

L'acide hypophosphoreux peut du reste, comme l'acide phosphoreux, être déterminé indirectement au moyen d'une dissolution de bichlorure de mercure. On opère précisément comme pour la détermination de l'acide phosphoreux au moyen du bichlorure de mercure. Un atome d'acide hypophosphoreux détermine la séparation de 4 atomes de protochlorure de mercure. Dans la liqueur séparée du protochlorure de mercure, on peut, après avoir séparé le mercure, déterminer la quantité de la base qui était combinée avec l'acide phosphoreux et la quantité de l'acide phosphorique qui s'est produit.

Dosage des acides du phosphore lorsqu'ils se trouvent ensemble.

S'il existe, dans une liqueur, de l'acide phosphorique et de l'acide phosphoreux, ou bien de l'acide phosphorique et de l'acide hypophosphoreux, on opère la détermination des quantités respectives de ces acides en traitant

une quantité déterminée de la dissolution par le bichlorure de mercure, conformément à ce qui vient d'être expliqué. On détermine ainsi la quantité d'acide phosphoreux ou d'acide hypophosphoreux. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du précipité de protochlorure de mercure qui s'est formé, on peut, après avoir séparé le mercure, déterminer la quantité d'acide phosphorique, tant de celui qui existait déjà que de celui qui s'est produit par oxydation. En retranchant cette dernière de la quantité totale, on obtient la quantité d'acide phosphorique qui préexistait dans la dissolution. Il est plus convenable d'opérer ainsi cette détermination que de déterminer, dans une autre portion de la dissolution qui contient les deux acides du phosphore, la totalité de l'acide phosphorique au moyen de l'acide nitrique et de l'oxyde de plomb, conformément à la méthode décrite (page 751).

Si les acides du phosphore dont on veut déterminer les quantités respectives, sont à l'état de combinaisons salines, on opère de la même manière. Si les combinaisons sont insolubles dans l'eau, on emploie leurs dissolutions dans l'acide chlorhydrique.

**DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES PHOSPHURES. — SÉPARATION DU PHOSPHORE
ET DES MÉTAUX.**

On dissout le phosphure dans l'acide nitrique, dans l'eau régale ou dans l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse. La dissolution est complète; il s'effectue une oxydation simultanée du métal et du phosphore qui se transforme en acide phosphorique, et l'oxydation est si complète, qu'il ne reste jamais aucune portion du phosphore qui ne se dissolve pas. On traite ensuite la dissolution de la même manière que l'on traiterait la dissolution d'un phosphate. Si, pour dissoudre le phosphure, on a employé l'acide nitrique, l'analyse peut être continuée de la manière suivante. On évapore la dissolution nitrique jusqu'à siccité; on calcine le résidu de la dessiccation, puis on le décompose en le faisant fondre avec un carbonate alcalin. On peut aussi décomposer le phosphure en le faisant fondre immédiatement à l'état pulvérulent avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalins. La fusion peut, dans la plupart des cas, être opérée dans un creuset de platine qui n'est pas attaqué aussi fortement que cela arrive dans la décomposition et l'oxydation des arséniures par le même procédé (page 543). On doit employer un poids du mélange de carbonate et de nitrate alcalins qui soit égal à quatre ou cinq fois celui de la quantité de la substance à analyser.

La plupart des phosphures, et notamment les combinaisons du phosphore avec le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre et quelques autres métaux, sont tout à fait insolubles dans l'acide chlorhydrique, même avec l'aide de la chaleur. Si cependant une très petite quantité de phosphore se trouve en présence d'une très grande quantité de fer, ainsi que cela se présente dans la fonte crue qui contient du phosphore, cette fonte se dissout avec

l'aide de la chaleur dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique étendu ; la dissolution contient alors le phosphore à l'état d'acide phosphorique, ce qui est tout à fait digne d'être remarqué. Lorsqu'on dissout dans l'acide chlorhydrique les fontes crues qui contiennent du phosphore, on peut arriver, suivant *Struve*, à trois résultats différents. Ou bien la totalité du phosphore de la fonte se trouve dans la dissolution à l'état d'acide phosphorique ; ou bien une partie seulement du phosphore de la fonte se trouve dans la dissolution, tandis qu'une autre partie du phosphore s'est dégagée à l'état de gaz hydrogène phosphoré par l'action de l'acide ; ou bien, enfin, une portion du phosphore de fer reste dans la dissolution à l'état insoluble, tandis que, d'une part, il se dégage du gaz hydrogène phosphoré, et, d'autre part, une portion du phosphore passe dans la dissolution à l'état d'acide phosphorique.

LI. — FLUOR.

DOSAGE DU FLUOR.

Dosage du fluor au moyen de l'acide sulfurique concentré.

Le mode de détermination de la quantité de fluor contenue dans une combinaison solide qui donne les résultats les plus certains, est incontestablement celui qui consiste à traiter par l'acide sulfurique concentré un poids déterminé de la combinaison à analyser, et à chauffer d'abord jusqu'à ce que tout le fluor se soit dégagé à l'état de gaz fluorhydrique et enfin jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique se soit volatilisé. Le métal qui était combiné avec le fluor, reste alors comme résidu à l'état de sulfate.

On doit employer, pour cette expérience, un creuset de platine; en effet on ne pourrait pas employer un vase qui contiendrait de l'acide silicique. De la quantité de sulfate, on déduit par le calcul la quantité du métal; la quantité du fluor s'obtient par différence. — Si le fluor est combiné avec plus d'un métal, on décompose également la combinaison par l'acide sulfurique, mais il est nécessaire de déterminer ensuite par l'analyse les sulfates obtenus, afin de déduire de leur composition celle de la combinaison du fluor.

Lorsqu'on décompose les fluorures alcalins par l'acide sulfurique, il reste ordinairement comme résidu un sulfate alcalin avec excès d'acide que l'on doit transformer en sulfate neutre pour pouvoir en déterminer la quantité (page 2).

*Quelques fluorures, et notamment le fluorure d'aluminium, ne peuvent être décomposés qu'un peu difficilement par l'acide sulfurique concentré. Il faut, après l'avoir amené à un état de très grande division, le faire chauffer pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique concentré pour pouvoir en opérer la décomposition complète. Cette décomposition peut être opérée plus rapidement par la fusion avec le sulfate acide d'ammoniaque. Lorsqu'on calcine ensuite fortement le sulfate d'alumine, en y ajoutant une petite quantité de carbonate d'ammoniaque et lorsqu'on continue la calcination jusqu'à ce que le poids du résidu ne diminue plus, il reste comme résidu de l'alumine pure. Si l'on en déduit par le calcul la quantité d'aluminium, on peut obtenir par différence la quantité du fluor, à moins que le fluorure d'aluminium ne contint de l'eau qui ne s'en sépare complètement qu'à une température de 300 degrés. Le fluorure d'aluminium qui n'a été chauffé qu'à 100 degrés, est très facilement décomposé par l'acide sulfurique. — Lorsqu'elle a été préalablement réduite en poudre, la combinaison de fluorure d'aluminium et de fluorure de sodium (kryolithe) est aussi décomposée facilement et complètement par l'acide sulfurique avec l'aide de la chaleur.

On ne rencontre dans la nature qu'une seule combinaison du fluor, la topaze, qui, même à l'état de poudre fine, résiste à l'action de l'acide sulfurique bouillant. On ne peut la décomposer que par la fusion avec le sulfate acide de potasse; elle est ainsi complètement décomposée; mais, dans cette réaction, il se dégage, en même temps que l'acide fluorhydrique, du fluorure de silicium.

Dans la décomposition des fluorures au moyen de l'acide sulfurique concentré, il est souvent désirable de déterminer directement l'acide fluorhydrique qui se dégage. Si l'on a soin de faire passer les vapeurs acides dans l'eau, on peut ensuite en opérer la détermination au moyen de l'oxyde de plomb, ainsi que nous l'expliquerons un peu plus loin. Ce mode de détermination de l'acide fluorhydrique présente cependant un certain degré de difficulté.

Comme le gaz fluorure de silicium se dégage des combinaisons solides par l'action de l'acide sulfurique concentré plus facilement et à une température plus basse que le gaz fluorhydrique, *Wöhler* a proposé de déterminer, dans quelques substances et notamment dans celles qui peuvent être facilement décomposées par l'acide sulfurique, la quantité du fluor, en les mélangeant avec de l'acide silicique et en dégageant au moyen de l'acide sulfurique concentré le fluor à l'état de gaz fluorure de silicium. Cette méthode sera examinée avec détail plus loin à l'article SILICIUM.

Dosage du fluor au moyen de l'oxyde de plomb.

Si, outre l'acide fluorhydrique, une liqueur ne contient que de l'acide nitrique, on peut y déterminer la quantité du fluor en ajoutant à cette liqueur un poids exactement déterminé d'oxyde de plomb pur récemment calciné et en évaporant ensuite le tout jusqu'à siccité dans une capsule de platine. On chauffe ensuite avec beaucoup de précaution le résidu dans un petit creuset de platine, en ayant soin cependant de ne pas faire monter la température jusqu'au rouge. Si la liqueur contenait de l'acide nitrique, on doit avoir soin de ne pas chauffer dans le but de décomposer le nitrate de plomb qui s'est formé, à une température trop élevée, parce qu'il pourrait se volatiliser du fluorure de plomb. Il ne doit y avoir dans la dissolution, ni ammoniaque, ni sels ammoniacaux. L'augmentation de poids que présente l'oxyde de plomb après la calcination, provient de ce qu'il s'est assimilé du fluor avec lequel une partie du plomb s'est combinée en perdant son oxygène. L'excès de poids est à la quantité de fluor contenue dans le résidu de la calcination dans le même rapport que la différence des poids atomiques du fluor et de l'oxygène est au poids atomique du fluor.

Dosage de l'eau de cristallisation dans les combinaisons du fluor.

Si une combinaison du fluor contient de l'eau de cristallisation, on peut, dans beaucoup de cas, déterminer la quantité de cette eau par la perte de

poids que subit, par la calcination, un poids déterminé de la combinaison. Mais fréquemment, par l'action simultanée de l'humidité de l'air et de l'eau de cristallisation, il s'opère une décomposition partielle de la combinaison, et une partie du fluor se dégage avec l'eau à l'état d'acide fluorhydrique.

Pour éviter cette perte et pour déterminer avec une grande exactitude la quantité d'eau de cristallisation contenue dans une combinaison du fluor, on mélange, dans une petite cornue de verre, une partie de la combinaison avec environ 6 parties d'oxyde de plomb en poudre fine, récemment calciné, et on recouvre le mélange d'une petite quantité d'oxyde de plomb; on porte le tout au rouge, ce qui détermine le dégagement de l'eau, qui n'est alors nullement acide. On pèse la cornue lorsqu'elle est vide; on la pèse ensuite après y avoir introduit la combinaison du fluor à analyser, et on la pèse enfin après que l'on a mélangé la combinaison avec l'oxyde de plomb, mais avant d'avoir soumis le tout à la calcination. La quantité d'eau est donnée après le refroidissement par la perte de poids. La calcination doit être opérée dans une petite cornue; en effet, par la calcination au contact de l'air, le fluorure de plomb serait décomposé. — *Berzelius* a toujours employé cette méthode pour déterminer dans les combinaisons du fluor la quantité d'eau de cristallisation.

Dosage du fluor à l'état de fluorure de calcium.

Lorsqu'il existe de l'acide fluorhydrique dans une dissolution, il n'est pas facile d'en opérer la précipitation complète et d'en déterminer la quantité. Ordinairement, on le précipite à l'état de fluorure de calcium. Cette méthode, bien qu'elle présente quelques difficultés d'exécution, est la meilleure de celles qui ont été proposées jusqu'ici.

Si la liqueur dans laquelle on veut précipiter l'acide fluorhydrique à l'état de fluorure de calcium, n'est pas acide, on y ajoute immédiatement une dissolution de chlorure de calcium et on chauffe le tout jusqu'à l'ébullition. Cette précaution est nécessaire parce que, sans cela, le fluorure de calcium qui se produit, se dépose lentement et ne peut être filtré qu'avec difficulté. A la température ordinaire, l'addition du chlorure de calcium ne détermine souvent qu'une opalinité plus ou moins prononcée, mais ne produit pas de précipité, et, lorsqu'il apparaît un précipité, il présente l'aspect d'une gelée transparente et bouche entièrement les pores du filtre, en sorte que la filtration n'est plus possible. Si l'on ajoute de l'ammoniaque, le précipité ne paraît pas plus tôt; aussi n'arrive-t-on pas ainsi à ce qu'il puisse se filtrer plus facilement. On a seulement alors beaucoup plus à craindre que le fluorure de calcium ne soit mélangé de quantités souvent même considérables de carbonate de chaux, si l'on n'a pas soin d'éviter complètement l'accès de l'air atmosphérique. Il vaut donc mieux s'abstenir d'ajouter de l'ammoniaque, bien qu'on l'ait souvent conseillé; en effet cela ne présente aucun avantage et cela présente plutôt de l'inconvénient. C'est seulement en chauffant que l'on peut arriver à ce que la

filtration du précipité s'effectue convenablement et rapidement. On doit, dans ce but, chauffer le tout jusqu'à l'ébullition, puis laisser le précipité se déposer complètement. On décante la liqueur qui surnage le précipité et on la filtre ; on verse ensuite dans la capsule de l'eau sur le précipité ; on porte de nouveau le tout à l'ébullition ; on laisse de nouveau le précipité se déposer ; on répète plusieurs fois cette opération et on ne met pas le précipité sur le filtre avant qu'il ait été bien lavé. On opère de cette manière la filtration et le lavage sans difficulté. Après avoir desséché le précipité, on le calcine et on en déduit par le calcul la quantité de fluor qu'il contient.

Pour faire bouillir ainsi le précipité, on doit employer de préférence une capsule de platine ou une capsule d'argent ; mais on peut aussi employer une capsule de porcelaine.

Lorsque la liqueur dans laquelle on voulait effectuer la précipitation de de l'acide fluorhydrique à l'état de fluorure de calcium, était acide, on la sursaturait autrefois toujours par l'ammoniaque avant d'y ajouter le chlorure de calcium ; on la portait à l'ébullition ; on versait la liqueur chaude dans un vase dans lequel on pouvait la tenir complètement à l'abri du contact de l'air ; on versait dans ce vase une dissolution de chlorure de calcium, on le fermait immédiatement et on laissait le précipité de fluorure de calcium se déposer. On filtrait la liqueur claire et on versait dans le flacon sur le précipité de l'eau chaude exempte d'acide carbonique, puis on refermait le flacon, et, après avoir laissé le précipité se déposer, on opérât de nouveau comme auparavant ; dans ce cas comme dans le précédent, le précipité n'était pas mis sur le filtre avant d'avoir été déjà bien lavé dans le flacon. — Ces précautions étaient nécessaires, non-seulement pour empêcher que le fluorure de calcium ne fût souillé de carbonate de chaux, mais aussi pour que le précipité pût bien se filtrer, ce qui ne réussit cependant pas toujours.

Cette méthode de dosage du fluor donne du reste des résultats tout à fait inexacts ; comme le fluorure de calcium est soluble dans les dissolutions des sels ammoniacaux, on obtient une quantité de ce sel beaucoup moindre que celle que l'on devrait obtenir. Même lorsque la quantité d'acide libre n'est pas très considérable, la perte de poids monte ordinairement à une quantité de 16 à 20 pour 100. Pour de petites quantités de fluor, cette perte si forte pourrait souvent sembler compensée par cette circonstance que l'on obtient du fluorure de calcium qui est mélangé de carbonate de chaux, ce qui vient de ce que l'on ne s'est pas préservé du contact de l'air avec assez de soin. Pour purifier le fluorure de calcium de tout le carbonate de chaux qui y était ainsi mélangé, on le traitait dans une capsule de platine par une quantité d'acide chlorhydrique étendu ou d'acide nitrique étendu assez peu considérable pour déterminer la décomposition du carbonate de chaux, mais pour ne dissoudre qu'une quantité de fluorure de calcium aussi petite que possible. Lorsque tout l'acide carbonique s'était dégagé, on sursaturait le tout par l'ammoniaque qui précipitait le fluorure de calcium dissous ; on réunissait ensuite sur un filtre ce

fluorure de calcium avec le fluorure de calcium qui ne s'était pas dissous. Pour éviter le contact de l'air, on devait avoir soin de ne pas négliger les précautions précédemment indiquées. Dans la liqueur filtrée, la chaux qui était auparavant combinée avec l'acide carbonique, se trouvait à l'état de chlorure de calcium ou de nitrate de chaux. — Pour purifier le fluorure de calcium du carbonate de chaux avec lequel il était mélangé, on employait fréquemment, au lieu d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique, de l'acide acétique. Il devait se produire ainsi une perte de fluorure de calcium encore plus grande; en effet le fluorure de calcium est précisément plus soluble dans les dissolutions d'acétate d'ammoniaque que dans les dissolutions de nitrate d'ammoniaque ou de chlorure d'ammonium. Si, en effet, on dissout du fluorure de calcium, récemment précipité, dans l'acide acétique dans lequel il est complètement soluble et si on sursature ensuite cette dissolution par l'ammoniaque, on n'obtient souvent pas de précipité. On suivait aussi fréquemment un autre mode d'opérer qui consistait à traiter par l'acide acétique le précipité de fluorure de calcium qui était souillé de carbonate de chaux, à ajouter ensuite de l'alcool et à laver le fluorure de calcium avec de l'alcool. Il se dissolvait ici par l'action de l'acide acétique une petite quantité de fluorure de calcium, même lorsque ce dernier avait été préalablement calciné, mais on ne pouvait pas en observer la présence dans la dissolution, parce qu'il ne pouvait pas en être précipité par l'ammoniaque.

Pour déterminer dans une dissolution le fluor à l'état de fluorure de calcium sans qu'il y ait aucune perte, on doit sursaturer la dissolution par le carbonate de soude et ajouter ensuite une dissolution de chlorure de calcium ou de nitrate de chaux; on laisse déposer le précipité qui est formé de fluorure de calcium et de carbonate de chaux; on le recueille sur un filtre et on le lave. Il se laisse filtrer et laver bien mieux que si c'était un précipité de fluorure de calcium seul. Après avoir fait dessécher le précipité, on le calcine, puis on opère la combustion du filtre à la manière ordinaire. Sans en déterminer préalablement le poids, on traite le précipité dans une capsule de platine par l'acide acétique qui décompose le carbonate de chaux, mais n'attaque que faiblement le fluorure de calcium; on évapore le tout au bain-marie jusqu'à siccité, en continuant à chauffer le résidu au bain-marie jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune odeur d'acide acétique libre. On traite par l'eau chaude le résidu de la dessiccation et on filtre pour séparer le fluorure de calcium qui ne se dissout pas de l'acétate de chaux qui se dissout. Si le précipité de fluorure de calcium et de carbonate de chaux a été seulement desséché, mais n'a pas été calciné avant d'être traité par l'acide acétique, le fluorure de calcium peut bien être filtré convenablement; mais lorsqu'on veut en opérer le lavage, les pores du filtre se bouchent et l'eau de lavage passe laiteuse, tandis que, si le précipité a été calciné, le fluorure de calcium peut très bien, après le traitement par l'acide acétique, être filtré et lavé complètement, sans que les pores du filtre se bouchent.

Les résultats que l'on obtient de cette manière sont à peu près exacts. La perte en fluor s'élève à moins de 1 demi pour 100.

On peut précipiter le fluor à l'état de fluorure de calcium dans des dissolutions qui contiennent des chlorures, sans que l'on ait à craindre que le précipité contienne des chlorures. Il ne contient pas non plus de nitrate de chaux lorsqu'on a employé ce dernier pour effectuer la précipitation, ni lorsqu'il y avait de l'acide nitrique dans la dissolution.

On n'a proposé jusqu'ici aucune méthode qui soit meilleure pour déterminer la quantité d'acide fluorhydrique contenue dans les dissolutions qui contiennent des combinaisons salines. On se sert, par suite, généralement de la méthode qui consiste à précipiter cet acide par un sel de chaux et à traiter le précipité comme il vient d'être indiqué.

Lorsqu'il existe, dans la dissolution, des sels ammoniacaux qui pourraient maintenir en dissolution une portion du fluorure de calcium, on les décompose en sursaturant par le carbonate de soude et en évaporant.

On peut, dans une dissolution acide, séparer le fluor au moyen d'un excès de carbonate de chaux. Cette séparation ne réussit cependant pas à la température ordinaire; en effet, lorsqu'on laisse réagir le carbonate de chaux même très longtemps, la liqueur filtrée contient toujours du fluor. Mais si on chauffe le tout jusqu'à l'ébullition et si, après avoir laissé refroidir le tout, on filtre, la liqueur filtrée ne contient plus de fluor.

Le précipité qui, après avoir été lavé, est formé d'un mélange de fluorure de calcium et de carbonate de chaux, est traité conformément à ce qui a été indiqué page 761.

Mais comme le fluor ne peut être précipité complètement au moyen du carbonate de chaux dans une dissolution acide qu'avec l'aide de la chaleur, on ne peut utiliser que rarement le carbonate de chaux pour la précipitation ou plutôt pour la séparation du fluor. En effet, avec l'aide de la chaleur, la plupart des bases peuvent être précipitées de leurs dissolutions par le carbonate de chaux, tandis que, à la température ordinaire, les oxydes faiblement basiques sont seuls précipités. On ne peut donc pas séparer au moyen du carbonate de chaux le fluor des oxydes fortement basiques.

Il est toujours bon de transformer, après en avoir déterminé le poids, le précipité de fluorure de calcium en sulfate de chaux au moyen de l'acide sulfurique, pour obtenir au moyen du poids du sulfate de chaux produit un contrôle de la quantité de fluorure de calcium trouvé et s'assurer que le fluorure de calcium pesé était pur. Le sulfate de chaux obtenu doit se dissoudre complètement dans une grande quantité d'eau et la dissolution ne doit pas être troublée par l'ammoniaque: en effet, si elle était troublée, cela indiquerait que le fluorure de calcium contenait du phosphate de chaux.

Le fluorure de calcium précipité peut quelquefois contenir une petite quantité d'acide silicique. On s'assure que le fluorure de calcium ne contient pas d'acide fluorhydrique, à ce qu'il ne se dégage pas la plus petite quantité de chaleur lorsque, après avoir calciné le fluorure de calcium dans

un creuset de platine, on l'humecte avec de l'acide fluorhydrique; une très petite quantité de silice produit ainsi un dégagement de chaleur. Lorsqu'on veut rechercher de cette manière si un spath-fluor naturel contient de la silice, on conçoit qu'il faut préalablement le pulvériser.

Dosage du fluor à l'état de fluorure de baryum.

Dans certaines dissolutions, on peut également opérer au moyen du nitrate de baryte la précipitation complète du fluor à l'état de fluorure de baryum et en déterminer ainsi la quantité. Ce n'est du reste que dans les dissolutions aqueuses des fluorures alcalins que l'on peut opérer ainsi une précipitation complète du fluor. Mais comme le fluorure de baryum n'est pas entièrement insoluble dans l'eau, on doit ajouter à la dissolution un volume égal d'alcool concentré qui détermine une augmentation considérable de la quantité de précipité qui s'était formée d'abord. Après avoir laissé le précipité se déposer, on le lave d'abord avec de l'alcool étendu formé de volumes égaux d'eau et d'alcool à 0,83, et enfin avec de l'alcool concentré. Le lavage exige un temps assez long. On dessèche le précipité, puis on le calcine, ce qui ne détermine aucun changement dans sa composition. — Le résultat obtenu ainsi est très exact.

La méthode qui consiste à précipiter le fluor à l'état de fluorure de baryum, ne peut être employée que dans des cas rares. Il ne doit surtout exister dans la dissolution aucun acide libre, ni aucun chlorure, et on ne doit pas, pour opérer la précipitation, employer le chlorure de baryum. S'il en était autrement, il se précipiterait des combinaisons doubles de fluorure de baryum et de chlorure de baryum qui sont insolubles dans l'alcool étendu. On obtiendrait par suite un excès très considérable de fluor, si l'on considérait le précipité obtenu comme étant du fluorure de baryum. — Mais, même lorsqu'il ne se trouve pas de chlorures dans la dissolution, la précipitation du fluor à l'état de fluorure de baryum ne peut pas réussir, si la dissolution contient des sels de chaux. Lorsqu'on dissout le fluorure de calcium dans l'acide nitrique et lorsqu'on neutralise la plus grande partie de l'acide libre au moyen de l'ammoniaque, de manière que, cependant, il ne se précipite pas encore du fluorure de calcium, on peut, en ajoutant du nitrate de baryte, puis de l'alcool, obtenir au bout de quelque temps un précipité cristallin qui est formé de fluorure de baryum et de nitrate de chaux; une partie de ce dernier peut être séparée peu à peu du fluorure de baryum par des lavages au moyen de l'alcool étendu; mais la séparation n'est jamais complète. On ne peut pas, au moyen du carbonate de baryte, séparer la totalité du fluor dans une dissolution acide, même en faisant bouillir le tout et en ajoutant de l'alcool.

Dosage du fluor à l'état de fluorure de plomb.

Le fluor peut encore être précipité de ses combinaisons solubles au moyen d'une dissolution de nitrate de plomb à l'état de fluorure de plomb

que l'on doit du reste laver comme le fluorure de baryum avec de l'alcool. Dans la précipitation du fluor à l'état de fluorure de plomb, on doit avoir soin que la liqueur ne soit pas trop étendue ; s'il en est ainsi, on doit la concentrer de préférence dans une capsule de platine. On ajoute ensuite une dissolution de nitrate de plomb, puis un volume d'alcool, d'une pesanteur spécifique de 0,83, à peu près égal à celui de la liqueur. On ne doit pas recueillir le précipité sur un filtre avant que la liqueur qui le surnage soit devenue complètement claire, ce qui n'a lieu qu'au bout de quarante-huit heures ; en effet de petites quantités de fluorure de plomb ne se déposent que très lentement ; or leur séparation est incontestablement nécessaire. On recueille le précipité sur un filtre que l'on a préalablement pesé et on le lave au moyen de l'alcool concentré ; ce qui s'effectue facilement et complètement. On n'a pas à craindre que, par l'action de l'alcool concentré, il s'opère dans la dissolution une précipitation de nitrate de plomb. — On dessèche le précipité à 100 degrés, et de son poids on déduit par le calcul celui du fluor. On ne doit pas calciner le précipité ; en effet le fluorure de plomb est fusible et volatil comme le chlorure de plomb.

La précipitation du fluor à l'état de fluorure de plomb ne peut du reste, comme la précipitation à l'état de fluorure de baryum, être employée que dans un très petit nombre de cas. Lorsque la dissolution contient de l'acide nitrique libre, même en très petite quantité seulement, le fluor n'est pas entièrement précipité à l'état de fluorure de plomb par l'action du nitrate de plomb et de l'alcool, et il reste une quantité considérable de fluorure de plomb dans la dissolution. — En outre, comme dans la séparation du fluor à l'état de fluorure de baryum, il ne doit pas se trouver de chlorures, même en petite quantité, dans la dissolution ; en effet le fluorure de plomb contient alors du chlorure de plomb, même lorsqu'on le lave avec de l'eau pure (et non avec de l'alcool étendu). C'est ce qui arrive également lorsqu'on précipite le fluorure de plomb d'une dissolution de fluorure de sodium au moyen d'une dissolution de chlorure de plomb étendue d'une grande quantité d'eau et lorsqu'on lave le précipité avec de l'eau pure.

Autres méthodes de dosage du fluor.

On a proposé de précipiter des dissolutions des fluorures solubles le fluor à l'état de fluorure de magnésium. Le fluorure de magnésium est soluble tant dans un excès du sel de magnésie que l'on a employé pour effectuer la précipitation que dans les sels ammoniacaux, et n'est précipité, dans les deux cas, que partiellement de la dissolution par une addition d'ammoniaque, ainsi que l'ont démontré des recherches très précises.

On a proposé de séparer, dans des dissolutions, le fluor en ajoutant une dissolution aqueuse de sesquichlorure de fer à la dissolution de la combinaison à analyser dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique ; en traitant le tout par le carbonate de chaux ou le carbonate de baryte à la température ordinaire, il s'effectue une précipitation. Le précipité devrait contenir

la totalité du fluor ; il n'en est cependant pas ainsi. A la température ordinaire, une partie seulement du fluor est ainsi précipitée ; une autre portion se trouve dans la liqueur que l'on sépare du précipité par filtration. — On a déjà indiqué page 762 que, avec l'aide de la chaleur, on peut, même sans ajouter du sesquichlorure de fer, séparer complètement le fluor au moyen du carbonate de chaux dans une dissolution acide.

On peut précipiter de ses dissolutions le fluor à l'état d'hydrofluosilicate de baryte, bien que cette méthode ne puisse être employée qu'avec précaution et seulement lorsqu'il n'existe pas d'oxyde alcalin dans la dissolution ou du moins lorsqu'il y existe une quantité d'oxyde alcalin aussi faible que possible. Si une dissolution, neutre ou acide, contient un fluorure, on doit, surtout dans ce dernier cas, l'étendre d'une grande quantité d'eau et y ajouter une petite quantité d'une dissolution claire de silicate de potasse ou de silicate de soude, qui ait été elle-même préalablement étendue d'eau. Si la dissolution était acide et si elle a été préalablement étendue d'une quantité d'eau suffisante, il ne s'en sépare pas d'acide silicique. Si la dissolution était neutre, on doit, après l'avoir étendue d'eau et y avoir ajouté le silicate alcalin, additionner le tout d'acide chlorhydrique ; mais il faut éviter d'ajouter un excès inutile d'acide. On ajoute ensuite une dissolution de chlorure de baryum. Le précipité ne se forme pas immédiatement, mais se forme seulement au bout de quelque temps, surtout lorsqu'on agite. Il reste cependant en dissolution dans la liqueur acide très étendue une quantité très considérable d'hydrofluosilicate de baryte, en sorte qu'il se produirait une perte de fluor si l'on ne précipitait pas au moyen de l'alcool étendu la partie de la combinaison qui est restée dissoute. On doit, par conséquent, ajouter à la liqueur une quantité d'alcool concentré qui soit à peu près égale au cinquième de son volume, agiter avec soin le tout, et ne recueillir le précipité sur un filtre pesé d'avance qu'au bout de quelque temps, lorsqu'il s'est bien déposé. On le lave d'abord avec de l'alcool étendu, puis avec un liquide formé de parties égales d'eau et d'alcool concentré. On dessèche le précipité à 100 degrés, et de la quantité d'hydrofluosilicate de baryte obtenue on déduit la quantité du fluor.

Si l'on a opéré avec précaution, il se produit bien une perte, mais elle n'est pas considérable. Elle est du reste d'autant plus considérable que la dissolution contenait plus d'oxyde alcalin ; en effet la totalité du fluor n'est pas précipitée de cette manière à l'état d'hydrofluosilicate de baryte, mais il s'en précipite aussi une partie à l'état d'hydrofluosilicate de potasse ou à l'état d'hydrofluosilicate de soude.

Dosage du fluor dans ses combinaisons insolubles.

Lorsque le fluor se trouve en petite quantité dans une combinaison en présence de substances avec lesquelles il forme des combinaisons insolubles, on obtient dans la plupart des cas un résultat tout à fait incertain lorsqu'on en détermine la quantité en décomposant la combinaison par

l'acide sulfurique de la manière qui a été indiquée page 757 et en séparant ainsi de cette combinaison le fluor à l'état d'acide fluorhydrique. Il arrive cependant que de petites quantités de fluor se rencontrent souvent dans des combinaisons naturelles d'une composition très compliquée. Lorsqu'une pareille combinaison est soluble dans l'eau, on pourrait en précipiter le fluor à l'état de fluorure de calcium, si toutefois il n'existait simultanément dans la combinaison aucun acide qui pût former avec la chaux des sels insolubles ou peu solubles. Mais si une pareille combinaison est insoluble dans l'eau et soluble seulement dans les acides, la saturation de la dissolution acide au moyen du carbonate de soude détermine dans la plupart des cas la précipitation de la combinaison avec le fluor qu'elle contenait.

Il en est également ainsi lorsqu'on sursature par le carbonate d'ammoniaque une dissolution acide d'une combinaison insoluble du fluor, même lorsque le métal qui était combiné avec le fluor, forme un carbonate tout à fait insoluble.

Lorsque, du reste, on veut dissoudre dans un acide une combinaison du fluor insoluble dans l'eau, on peut se servir pour cela de l'acide acétique. Si elle ne se dissout qu'incomplètement et très difficilement dans cet acide, on emploie l'acide nitrique, et non l'acide chlorhydrique, lorsqu'on veut ensuite y déterminer ultérieurement le fluor. Lorsque, pour opérer la dissolution, on doit chauffer même faiblement, l'acide chlorhydrique chasse de la combinaison le fluor à l'état d'acide fluorhydrique, tandis que l'acide nitrique n'en chasse presque pas (ANALYSE QUALITATIVE, page 570).

Pour analyser les fluorures insolubles, on doit chercher, en les faisant fondre avec un carbonate alcalin, à faire passer le fluor à l'état de fluorure alcalin qui puisse se dissoudre dans l'eau.

Dans les combinaisons que l'on rencontre dans la nature, le fluor est fréquemment uni au calcium. Or si l'on fait fondre avec un carbonate alcalin du fluorure de calcium pur, ce dernier n'est pas décomposé ou n'est décomposé qu'en quantité tout à fait peu considérable. Les deux sels fondent très bien ensemble, surtout lorsqu'on emploie un mélange de poids atomiques égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude, et forment, pendant qu'ils sont en fusion, un liquide transparent, complètement clair, dans lequel on ne peut observer aucune particule qui ne soit pas dissoute. Mais si, après le refroidissement, on traite par l'eau la masse fondue, cette eau ne contient souvent que des traces de fluorure alcalin et la presque totalité du fluor se trouve dans le résidu insoluble dans l'eau. Les combinaisons du fluor avec les autres métaux dont les oxydes sont des bases fortes, se comportent de la même manière.

Si, au contraire, on fait fondre le fluorure de calcium avec du carbonate alcalin en présence de l'acide silicique, il en est tout autrement et il s'opère une décomposition complète du fluorure de calcium; en effet, il se forme du fluorure alcalin, du silicate et du carbonate de chaux. La dissolution que l'on obtient en traitant cette masse par l'eau, contient le

fluorure alcalin et le silicate alcalin. Nous expliquerons plus tard, lorsqu'il sera question de la séparation du fluor et du silicium (voyez à l'article SILICIUM) comment on peut séparer l'acide silicique de cette dissolution et déterminer ensuite le fluor.

De petites quantités de fluor se trouvent surtout très fréquemment dans un grand nombre de silicates naturels. Ces silicates contiennent même ordinairement une quantité d'acide silicique plus grande que celle qui est nécessaire pour que la décomposition au moyen du carbonate alcalin puisse avoir lieu, en sorte qu'il est inutile d'ajouter de l'acide silicique. Il sera question plus loin, à l'article SILICIUM, de l'analyse de ces combinaisons.

D'autres combinaisons insolubles du fluor, notamment celles dans lesquelles il se trouve en combinaison avec des métaux dont les oxydes sont des bases faibles, ne résistent pas comme le fluorure de calcium à la décomposition par la fusion avec un carbonate alcalin. De ce nombre est le fluorure d'aluminium qui, suivant *Deville*, est complètement décomposé lorsqu'on le maintient pendant quelque temps en fusion avec du carbonate de soude. On ne doit cependant pas opérer la fusion à une température trop élevée, parce qu'il pourrait alors se volatiliser du fluorure de sodium. Comme il se forme de l'aluminate de soude, la masse devient presque infusible. Lorsqu'on a continué la calcination pendant quelque temps, la masse devient entièrement soluble dans l'eau et ne laisse quelquefois comme résidu insoluble qu'une petite quantité de fluorure d'aluminium non décomposé. Si on sursature la dissolution par l'acide chlorhydrique et si on ajoute ensuite de l'ammoniaque, on peut opérer ainsi la précipitation complète de l'alumine, pourvu que l'on ait soin de chasser l'ammoniaque libre par l'action de la chaleur. — Comme le fluorure de sodium est peu soluble, il est plus avantageux, dans ce cas, d'employer le carbonate de potasse, au lieu de carbonate de soude, pour opérer la décomposition.

Dosage de l'acide fluorhydrique libre lorsqu'il se trouve en présence de fluorures.

Lorsqu'on veut analyser une combinaison du fluor et d'un métal qui contient en même temps aussi de l'acide fluorhydrique, et qui appartienne par conséquent à la classe des fluorhydrates de fluorures, on peut, dans un très grand nombre de cas, déterminer la quantité de l'acide fluorhydrique par la perte de poids que subit un poids déterminé de la combinaison par la calcination dans un creuset de platine. Le fluorure reste toujours comme résidu. Mais comme, souvent, le fluorure qui reste comme résidu, est légèrement décomposé par la calcination au contact de l'air, *Berzelius*, pour déterminer la quantité d'acide fluorhydrique, mélangeait dans la plupart des cas la combinaison avec six fois son poids d'oxyde de plomb préalablement réduit en poudre et récemment calciné, et calcinait ensuite le tout. Il se forme ainsi, aux dépens de l'hydrogène de l'acide fluorhydrique et de l'oxygène de l'oxyde de plomb, de l'eau qui n'est pas acide. Pour déterminer la quantité de cette eau, on opère précisément comme pour la déter-

mination de l'eau de cristallisation des fluorures (page 758). De la quantité d'eau obtenue, on déduit facilement la quantité d'acide fluorhydrique contenue dans la combinaison. — En décomposant ensuite au moyen de l'acide sulfurique une autre quantité de la combinaison, on peut, de la quantité de sulfate obtenue, déduire la somme des quantités de fluor qui existaient tant à l'état de fluorure qu'à l'état d'acide fluorhydrique.

Si le fluorhydrate de fluorure contient en outre de l'eau de cristallisation, l'eau que l'on obtient par le traitement au moyen de l'oxyde de plomb, représente la somme de l'eau de cristallisation de la combinaison à analyser, et de l'eau qui s'est formée par la combinaison de l'hydrogène de l'acide fluorhydrique avec l'oxygène de l'oxyde de plomb. On décompose alors une autre quantité de la combinaison par l'acide sulfurique et on déduit de la quantité de sulfate ainsi obtenue la somme des quantités du fluor, de l'acide fluorhydrique et de l'eau de cristallisation.

SÉPARATION DU FLUOR.

Séparation des fluorures et des phosphates.

On rencontre très souvent dans la nature les combinaisons du fluor avec les phosphates. L'acide phosphorique accompagne si fréquemment le fluor que, lorsque, dans une substance que l'on rencontre dans la nature, on a reconnu la présence du fluor, on ne doit pas omettre de rechercher si la combinaison ne contient pas d'acide phosphorique, et réciproquement. Pour rechercher dans les combinaisons du fluor la présence de très petites quantités d'acide phosphorique, on essaye au moyen du molybdate d'ammoniaque leur dissolution dans l'acide nitrique ou dans l'acide chlorhydrique, en tenant compte toutefois de ce que nous avons observé dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 1030.)

Les méthodes que l'on emploie pour séparer l'acide phosphorique des fluorures, dépendent de la nature des autres substances qui existent dans la combinaison.

Si la combinaison est soluble dans l'eau, on précipite ordinairement de la dissolution au moyen du chlorure de calcium le fluor et l'acide phosphorique à l'état de fluorure de calcium et de phosphate de chaux, et on détermine ensuite le poids du précipité. Ce précipité peut être calciné sans que l'on ait à craindre que la présence d'une certaine quantité d'humidité occasionne la séparation du fluor à l'état d'acide fluorhydrique par l'action de l'acide phosphorique, pour peu qu'une certaine quantité de cet acide existât à l'état d'acide pyrophosphorique dans le précipité après la calcination. Après avoir déterminé le poids du précipité ainsi calciné, on le traite par l'acide sulfurique concentré dans un creuset de platine qui ne doit pas être trop petit ou dans une capsule de platine et on favorise la réaction en chauffant légèrement, ce qui détermine la séparation de tout le fluor à l'état d'acide fluorhydrique. Pour s'assurer si cette séparation a

été complète, on peut recouvrir le vase de platine d'une plaque de verre dont la surface qui est tournée du côté du creuset est enduite d'une couche de cire dans laquelle on a tracé des traits d'écriture. Si le verre est ainsi attaqué, on doit continuer à chauffer légèrement jusqu'à ce que, en pratiquant le même essai sur une nouvelle plaque de verre, cette dernière ne soit plus attaquée.

Le résidu qui reste dans le vase de platine est ensuite traité par l'alcool qui dissout l'acide phosphorique, et l'excès d'acide sulfurique et ne dissout pas au contraire le sulfate de chaux qui, après avoir été recueilli sur un filtre, doit être lavé avec de l'alcool. On en détermine le poids et on en déduit celui de la chaux. Dans le précipité obtenu d'abord, cette chaux se trouvait en partie à l'état de chaux combinée avec l'acide phosphorique, en partie à l'état de calcium combiné avec le fluor et formant ainsi du fluorure de calcium. — On ajoute de l'eau à la dissolution alcoolique ; on en sépare l'alcool en chauffant légèrement et on précipite ensuite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

De la différence de poids que l'on obtient en comparant la somme des poids de l'acide phosphorique et de la chaux avec le poids du précipité primitif, on peut déduire par le calcul la quantité de fluor. Cette quantité est à la perte de poids dans le même rapport que l'équivalent du fluor est à l'équivalent du fluor moins le poids atomique de l'oxygène.

Si, en suivant cette méthode, on n'opère pas avec assez de précaution, et si, pour chasser l'acide fluorhydrique, on chauffe assez fortement pour que l'acide sulfurique puisse se volatiliser, il peut se produire une perte d'acide phosphorique par volatilisation.

Le résultat que donne l'analyse, devient du reste très incertain lorsque, dans le précipité pesé, la quantité de phosphate de chaux est très considérable par rapport à la quantité de fluorure de calcium. Dans les cas de ce genre, il paraît préférable de déterminer le fluor directement.

Si la combinaison contient en même temps un fluorure et un phosphate soluble dans l'eau, et si, par conséquent, le fluorure est un fluorure alcalin et le phosphate un phosphate alcalin, on peut y déterminer directement le fluor. Si on ajoute à la dissolution une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, il se forme un précipité de phosphate et de nitrate basique de protoxyde de mercure ; mais tout le fluor reste dissous à l'état de fluorhydrate de fluorure de potassium ou de fluorhydrate de fluorure de sodium (ANALYSE QUALITATIVE, page 564). On lave le précipité avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de dissolution de nitrate de protoxyde de mercure ; on le dessèche ; on le mélange avec du carbonate de soude et on le fait fondre en observant exactement les précautions indiquées page 710. Outre le phosphate et le carbonate de soude, la masse fondue ne contient plus de fluorure de sodium. On la dissout dans l'eau, puis on y précipite au moyen des méthodes connues l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

La liqueur, séparée du phosphate de protoxyde de mercure, contient

tout le fluor. On en sépare au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de mercure le protoxyde de mercure qui y est dissous ; on la sature rapidement par le carbonate de soude (afin que, par un contact prolongé, l'acide fluorhydrique n'attaque pas le verre), et on la traite par le chlorure de calcium qui détermine la production d'un précipité de fluorure de calcium et de carbonate de chaux. Il vaut cependant mieux ajouter d'abord du carbonate de soude et, sans filtrer le précipité, faire passer du gaz hydrogène sulfuré jusqu'à ce que tout le mercure ait été transformé en sulfure de mercure ; on continue ensuite l'opération comme nous l'avons indiqué d'abord. — On obtient par cette méthode des résultats exacts surtout en ce qui a rapport à l'acide phosphorique (1).

Si la combinaison qui contient en même temps des phosphates et des fluorures, est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides et décomposable par l'action de ces mêmes acides, on en opère la décomposition en la traitant par l'acide sulfurique concentré après l'avoir réduite en poudre fine et on en sépare ainsi le fluor à l'état d'acide fluorhydrique, en observant les précautions indiquées page 768 pour qu'il ne se volatilise pas d'acide phosphorique. Dans le résidu, on détermine, par une méthode quelconque qui varie suivant la nature de la base, l'acide phosphorique et les oxydes qui étaient combinés avec l'acide sulfurique, puis on calcule, par la méthode indiquée page 769, les quantités de fluor et d'acide phosphorique ainsi que les quantités respectives des oxydes et des métaux qui y étaient combinés.

Si, par exemple, la combinaison contenait du phosphate de chaux et du fluorure de calcium, comme cela se présente dans l'apatite et dans les os, on commence par la réduire en poudre fine, puis on la chauffe de la manière indiquée avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que le fluor se soit complètement volatilisé à l'état d'acide fluorhydrique. On doit éviter d'ajouter inutilement un grand excès d'acide sulfurique. On ajoute ensuite de l'alcool à la masse décomposée et on sépare la chaux à l'état de sulfate de chaux qu'on lave avec de l'alcool. On sépare de la liqueur alcoolique filtrée l'alcool en la chauffant légèrement et on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. La manière dont on doit ensuite déduire les résultats par le calcul, a été indiquée page 769.

Ce serait commettre une faute que de ne pas avoir soin de chasser complètement le fluor à l'état d'acide fluorhydrique. En effet, dans la précipitation ultérieure de l'acide phosphorique, il se précipiterait du fluorure de magnésium avec le phosphate ammoniaco-magnésien, en sorte qu'on obtiendrait par le calcul plus d'acide phosphorique que la combinaison n'en contenait.

Dans la plupart des cas, il est bon, avant de traiter la combinaison par l'acide sulfurique, de la dissoudre dans l'acide chlorhydrique ou mieux dans l'acide nitrique.

(1) Une méthode plus courte et plus exacte sera indiquée dans les additions de la page 770.

Si l'on veut déterminer directement la petite quantité de fluor qui se trouve dans les apatites, on les réduit en poudre fine et on les traite dans une capsule de platine par l'acide nitrique en chauffant très légèrement, afin d'en opérer la dissolution; on ajoute du mercure métallique à la dissolution et on évapore le tout au bain-marie dans la capsule de platine, en continuant l'évaporation jusqu'à ce que l'acide nitrique libre se soit complètement volatilisé. On opère ici conformément aux indications détaillées qui ont été données page 709. On traite par l'eau la masse desséchée; on fait fondre avec du carbonate de soude le résidu insoluble; on dissout dans l'eau la masse fondue; on sursature par l'acide chlorhydrique et on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. — Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du résidu insoluble, on précipite au moyen de l'hydrogène sulfuré le protoxyde de mercure qui y est dissous. Il est convenable d'ajouter à la liqueur placée dans une grande capsule de platine l'hydrogène sulfuré à l'état de dissolution concentrée; mais si, par cette addition, le volume de la liqueur qui se trouve dans la capsule de platine doit être considérablement augmenté, il vaut mieux y faire passer du gaz hydrogène sulfuré, en continuant jusqu'à ce qu'il y en ait un excès. On filtre rapidement pour séparer le sulfure de mercure de la liqueur; on porte aussi rapidement que possible dans une capsule de platine la liqueur filtrée qui contient du nitrate de chaux, du fluorure de calcium et de l'acide nitrique libre, puis on l'évapore à une température très peu élevée, en ayant soin de terminer au bain-marie l'évaporation que l'on doit pousser jusqu'à siccité afin de séparer l'acide nitrique libre. On traite le résidu de la dessiccation par l'eau qui ne dissout pas le fluorure de calcium, mais dissout le nitrate de chaux. Dans la dissolution, on précipite la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. On détermine le poids du fluorure de calcium, puis on décompose ce sel dans une capsule de platine par l'acide sulfurique concentré. On évapore ensuite afin de séparer du sulfate de chaux l'acide sulfurique libre. On doit, dans tous les cas, s'assurer si le sulfate de chaux obtenu ainsi est bien l'équivalent exact du fluorure de calcium obtenu d'abord.

On doit observer ici que la séparation du fluor et de l'acide phosphorique par cette méthode n'est pas tout à fait complète. En effet lorsqu'on recherche par la méthode indiquée si le phosphate de magnésie calciné que l'on obtient, contient encore du fluor, on remarque que le verre est attaqué, bien que ce soit d'une manière à peine sensible.

Il vaut mieux employer, au lieu du nitrate de protoxyde de mercure, le nitrate d'argent pour effectuer la séparation de l'acide phosphorique; on peut alors facilement séparer du phosphate d'argent le fluorure d'argent qui est soluble. Si l'on dissout le phosphate d'argent dans l'acide nitrique, le chlore contenu dans l'apatite reste comme résidu à l'état de chlorure d'argent.

Une autre manière d'analyser l'apatite que l'on devrait peut-être employer de préférence à celle que nous avons indiquée, est la suivante : On dissout

dans l'acide nitrique le minéral préalablement réduit en poudre fine et, on sursature la dissolution par le carbonate de soude. Une petite portion seulement du phosphate de chaux est ainsi décomposée, tandis que la plus grande partie est précipitée avec le fluorure de calcium et le carbonate de chaux. On sursature par l'acide chlorhydrique la dissolution filtrée et on y précipite ensuite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Le précipité qui s'est formé par l'action du carbonate de soude est lavé, desséché, puis calciné ; on le traite ensuite par l'acide acétique et on dessèche le tout au bain-marie jusqu'à siccité. On traite le résidu par l'eau chaude qui dissout l'acétate de chaux, tandis qu'elle ne dissout ni le phosphate de chaux, ni le fluorure de calcium. Dans la dissolution acétique, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Après avoir calciné le résidu insoluble qui est formé de phosphate de chaux et de fluorure de calcium et en avoir déterminé le poids, on le chauffe dans une capsule de platine à une température très peu élevée avec de l'acide sulfurique concentré, en continuant jusqu'à ce que tout le fluor soit chassé, et on sépare ensuite le sulfate de chaux au moyen de l'acide sulfurique étendu. Après l'avoir lavé avec de l'alcool étendu, on le calcine et on en détermine le poids. On ajoute de l'eau à la dissolution alcoolique qui contient l'acide phosphorique, on en sépare l'alcool par l'action de la chaleur et on en précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

On doit observer ici que l'apatite contient très fréquemment une petite quantité d'oxyde de plomb qui ne dépasse ordinairement pas un tiers pour 100, et dont il n'a souvent pas été tenu compte dans les analyses que l'on en a faites ; cet oxyde de plomb se trouve mélangé au sulfate de chaux sous forme de sulfate de plomb. Après avoir déterminé le poids du sulfate de chaux, on le dissout dans de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide chlorhydrique et on ajoute à la dissolution une certaine quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré, ou bien on y fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré. Le précipité très faible qui se produit, est calciné avec un peu de soufre dans un courant de gaz hydrogène (page 105) ; du poids du sulfure de plomb ainsi obtenu, on déduit ensuite par le calcul la quantité d'oxyde de plomb que contenait la substance à analyser. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de plomb, on peut, après l'avoir saturée par l'ammoniaque, obtenir au moyen du sulfure d'ammonium une petite quantité de sulfure de fer. Si, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de fer, on précipite la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, la quantité de chaux que donne le précipité doit s'accorder avec celle que l'on déduit par le calcul du sulfate de chaux, après en avoir retranché le sulfate de plomb et le sesquioxyde de fer.

Ce second mode d'opérer doit surtout être employé lorsqu'on veut déterminer le chlore dans l'apatite qui en contient presque toujours.

On ajoute alors à la dissolution nitrique du minéral une dissolution de nitrate d'argent pour précipiter à l'état de chlorure d'argent la petite quan-

lité de chlore qui s'y trouve. Dans la liqueur filtrée et séparée du chlorure d'argent, on précipite l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique. Si, pour le reste de l'analyse, on suit la marche qui a été indiquée en dernier lieu, la présence de l'acide chlorhydrique ne présente aucun inconvénient. Si, au contraire, on veut séparer le fluor de l'acide phosphorique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure, la présence de l'acide chlorhydrique a toujours de l'inconvénient. Si, pour effectuer l'évaporation, on se sert d'une capsule de platine, elle peut être attaquée pour peu que la quantité d'acide soit quelque peu considérable. En outre le phosphate de protoxyde de mercure contient alors du protochlorure de mercure. Si l'on veut cependant se servir de cette méthode, il faut, pour séparer l'excès d'oxyde d'argent, employer une quantité d'acide chlorhydrique aussi petite que possible. La petite quantité d'eau régale qui se produit alors, n'attaque pas la capsule de platine, parce qu'il se forme rapidement du protochlorure de mercure.

Lorsque, pour analyser une combinaison qui contient du phosphate de chaux et du fluorure de calcium, on la fait fondre avec du carbonate de potasse et de l'acide silicique, le fluorure de calcium est complètement décomposé, mais le phosphate de chaux ne l'est pas.

Si la combinaison qui contient simultanément des phosphates et des fluorures, contient en outre de l'alumine, on la fait fondre avec du carbonate de potasse et de l'acide silicique. On traite ensuite par l'eau la masse fondue, en se conformant à ce qui a été indiqué page 731. La totalité du fluor et de l'acide phosphorique se dissout sous forme de fluorure alcalin et de phosphate alcalin, tandis que l'alumine reste insoluble. Dans la dissolution, on sépare l'acide phosphorique du fluor par les méthodes indiquées.

Si la combinaison est soluble dans les acides, on peut la dissoudre dans l'acide nitrique, sursaturer exactement par l'hydrate de potasse, et précipiter l'acide phosphorique au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure (page 732). Dans la liqueur filtrée, on précipite le mercure au moyen du gaz hydrogène sulfuré, et, après avoir séparé le sulfure de mercure, on précipite dans la liqueur filtrée l'alumine au moyen du carbonate d'ammoniaque ; on détermine ensuite le fluor par la méthode qui a été indiquée page 761. On ne s'est cependant pas encore assuré par l'expérience si ce mode d'analyse donne des résultats complètement exacts.

Séparation du fluor et des métaux.

Lorsque les fluorures sont solubles dans l'eau ou dans les acides, on peut, dans un très grand nombre de cas, séparer de la dissolution le métal au moyen de l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure. Après avoir filtré la liqueur et l'avoir séparée ainsi du sulfure, on la sursature par le carbonate de soude, puis on y précipite l'acide fluorhydrique au moyen du chlorure de calcium.

Cette méthode d'analyse des fluorures présente cependant quelques

difficultés. Par la décomposition au moyen de l'hydrogène sulfuré et par la dissolution dans les acides, l'acide fluorhydrique devient libre ; on ne doit donc pas opérer dans des vases de verre. Si l'on opère dans une capsule de platine, on peut très bien effectuer la précipitation du métal à l'état de sulfure au moyen d'une dissolution concentrée d'hydrogène sulfuré, mais on éprouve alors pour la filtration du sulfure un certain embarras si l'on n'a pas à sa disposition un entonnoir d'argent ou de platine ; nous ferons observer que l'on peut très bien se servir, dans ce cas, du chapiteau de l'appareil à distillation qui sert à la préparation de l'acide fluorhydrique. On filtre dans une autre capsule de platine ; on sursature la liqueur par le carbonate de soude, sans en séparer l'excès d'hydrogène sulfuré et on précipite le fluor au moyen du chlorure de calcium (1).

Pour éviter de se trouver en présence de ces difficultés, on sursature par du carbonate de soude, lorsqu'elle est acide, la dissolution de la combinaison de fluor à analyser, et, sans filtrer le précipité, on fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans le mélange jusqu'à ce que le métal se soit transformé en sulfure ; on sépare le précipité et on précipite dans la dissolution filtrée le fluor au moyen du chlorure de calcium. Tout cela peut être opéré dans des vases de verre.

Cette méthode ne peut non-seulement pas être employée dans les cas dans lesquels les oxydes que contient la substance sont précipités par le carbonate de soude, mais aussi lorsqu'ils ne sont pas transformés en sulfures par le gaz hydrogène sulfuré. Ces oxydes sont bien alors précipités avec le fluor, mais ne peuvent pas en être séparés par l'hydrogène sulfuré. Parmi ces oxydes, viennent se ranger les oxydes alcalino-terreux, la magnésie, etc.

Si le fluorure est soluble dans l'eau, on ajoute immédiatement du carbonate de soude à la dissolution et on fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans la liqueur lors même qu'il se serait déjà produit un précipité.

Séparation du fluor et de l'acide chromique.

Si, après avoir sursaturé par le carbonate de soude une dissolution qui contient de l'acide fluorhydrique et de l'acide chromique, on y ajoute du

(1) Lorsqu'on n'a pas d'entonnoir d'argent ou de platine, on peut très bien, d'après *Finkener*, pour filtrer les liqueurs qui contiennent de l'acide fluorhydrique, se servir d'un segment annulaire d'entonnoir, d'une largeur d'environ 2 centimètres, détaché de la partie supérieure d'un entonnoir un peu pointu, dans lequel on place le filtre : on doit avoir soin que le bord supérieur du filtre dépasse un peu le bord supérieur de l'anneau de verre, et on doit appliquer le papier contre le verre aussi exactement que possible. Le filtre humecté reste adhérent à l'anneau de verre, même lorsqu'il contient des quantités considérables de liqueur. On doit avoir soin que, pendant la filtration, la surface du liquide que l'on filtre soit à une distance d'au moins 2 centimètres du bord inférieur de l'anneau de verre, et, afin d'éviter que la liqueur, en s'imbibant dans le papier, ne puisse monter assez haut pour atteindre le verre, on doit laver de temps en temps le bord supérieur du filtre avec de l'eau.

chlorure de calcium, il est difficile de séparer complètement par le lavage avec de l'eau le chromate de chaux du précipité de fluorure de calcium et de carbonate de chaux. Même après que le lavage a été continué pendant plusieurs jours, l'eau de lavage qui passe au travers du filtre paraît toujours un peu jaunâtre. Si on calcine le fluorure de calcium, il est vert après la calcination et contient de l'oxyde de chrome, ce qui vient de ce que l'acide chromique a été en partie réduit par la combustion du filtre. Après avoir calciné le fluorure de calcium, l'avoir traité par l'acide acétique et l'avoir pesé, on doit le traiter par l'acide sulfurique concentré, le chauffer fortement et même le calciner légèrement. Après le refroidissement, on l'humecte avec de l'acide sulfurique qui le décompose entièrement. On ajoute à la masse décomposée de l'alcool étendu d'une quantité d'eau égale à la moitié de son volume et on lave le sulfate de chaux avec de l'alcool. Il est entièrement exempt d'oxyde de chrome qui s'est dissous dans l'alcool hydraté sous forme de sulfate de chrome. Dans la dissolution, on sépare l'alcool par évaporation et on précipite par l'ammoniaque le sesquioxyle de chrome dont la quantité ne dépasse ordinairement pas quelques milligrammes.

Dans la liqueur séparée du fluorure de calcium, on transforme l'acide chromique en sesquioxyle de chrome. On y arrive très bien en sursaturant la liqueur par l'acide chlorhydrique et en la traitant par l'hydrogène sulfuré ou par l'alcool (page 507). Après la filtration, on précipite par l'ammoniaque le sesquioxyle de chrome dissous; on chauffe jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée et on filtre. Si l'on a opéré au moyen de l'hydrogène sulfuré la réduction de l'acide chromique, il s'est bien produit du sulfate de chaux, mais en si petite quantité, qu'il reste dissous dans la liqueur.

Des deux quantités de sesquioxyle de chrome obtenues, on déduit celle de l'acide chromique. C'est seulement en retranchant la petite quantité d'oxyde qui était contenue dans le fluorure de calcium, ainsi que la quantité de chaux qui était combinée avec une quantité d'acide chromique correspondante à cet oxyde de chrome que l'on obtient la quantité exacte de fluorure de calcium.

Cette séparation de l'acide chromique et de l'acide fluorhydrique peut servir à l'analyse du fluorure de chrome.

Séparation des fluorures et des sulfates.

Quelques fluorures, comme le spath-fluor par exemple, se rencontrent dans la nature mélangés avec des sulfates. L'analyse de ces combinaisons dans lesquelles il se trouve en même temps des fluorures et des sulfates, n'est pas aussi facile qu'on pourrait le supposer. Si le sulfate est de la baryte sulfatée (*Schwerspath*), on ne peut pas le séparer du spath-fluor d'une manière entièrement exacte en traitant la combinaison par l'acide chlorhydrique dans une capsule de platine, même lorsque, avant le traite-

ment, les deux minéraux étaient seulement mélangés entre eux. Si l'on chauffe ce mélange dans une capsule de platine avec de l'acide chlorhydrique étendu, et si on lave avec de l'eau chaude le sulfate de baryte qui est resté insoluble, son poids s'élève un peu plus haut que la quantité employée, et si on le traite par l'acide sulfurique concentré, les vapeurs qui se dégagent peuvent attaquer le verre; et le sulfate de baryte contient en outre du sulfate de chaux. Le sulfate de baryte qui n'a pas été dissous par l'acide chlorhydrique, contient donc encore du fluorure de calcium.

Si, d'autre part, on traite par l'acide chlorhydrique le mélange de sulfate de baryte et de fluorure de calcium et si on lave le résidu insoluble, non avec de l'eau pure, mais avec de l'eau qui contient de l'acide chlorhydrique, on peut arriver à ce que ce résidu, traité par l'acide sulfurique concentré, ne laisse plus dégager de vapeurs qui attaquent le verre. Le résidu insoluble contient encore un peu de sulfate de chaux. Si on sature ensuite la dissolution acide, on obtient une quantité de fluorure de calcium beaucoup moindre que celle que l'on avait soumise à l'expérience; en outre, ce fluorure de calcium contient du sulfate de chaux et du chlorure de calcium. Ce dernier sel provient de ce que, par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique qui n'a dissous le fluorure de calcium qu'avec l'aide de la chaleur, il s'est dégagé un peu de fluor à l'état d'acide fluorhydrique.

Si l'on expose à une température élevée un mélange de sulfate de baryte et de fluorure de calcium, ils fondent tous deux. Si l'on fait digérer pendant longtemps, même à une température élevée, cette masse fondue avec de l'acide chlorhydrique, elle ne se ramollit que très difficilement, et le résidu insoluble ne peut pas être lavé complètement, même avec de l'eau qui contient de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on veut décomposer un mélange de sulfate de baryte et de fluorure de calcium en le faisant fondre avec un carbonate alcalin, on n'obtient pas un résultat satisfaisant; en effet, bien que la quantité de carbonate alcalin employée ait été suffisante, le sulfate de baryte est complètement décomposé, mais le fluorure de calcium n'est décomposé que tout à fait incomplètement. Si on traite par l'eau la masse fondue, le résidu insoluble se dissout complètement dans l'acide chlorhydrique; mais l'acide sulfurique étendu produit dans cette dissolution un précipité de sulfate de baryte dont le poids est moins élevé que celui du sulfate de baryte soumis à l'expérience, qui contient cependant un peu de fluorure de baryum et qui, par l'action de l'acide sulfurique concentré, laisse dégager des vapeurs qui peuvent attaquer le verre, mais faiblement. Lorsque, au contraire, on rend acide au moyen de l'acide chlorhydrique la liqueur alcaline et lorsqu'on effectue ensuite la précipitation au moyen du chlorure de baryum, on obtient un précipité de sulfate de baryte dont le poids est plus élevé que celui de la quantité soumise à l'expérience, qui, cependant, ne peut être lavé que difficilement, et qui, par l'action de l'acide sulfurique concentré, laisse également dégager des vapeurs qui attaquent le verre, mais faiblement.

La seule méthode qui permette d'obtenir un résultat satisfaisant, consiste à faire fondre le mélange de sulfate de baryte et de fluorure de calcium avec du carbonate de potasse additionné d'acide silicique. On emploie de préférence une quantité d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude à poids atomiques égaux qui soit sextuple de celle de la substance à analyser et on y ajoute 2 parties d'acide silicique. Après avoir traité par l'eau la masse fondue, on y ajoute du carbonate d'ammoniaque; on évapore presque jusqu'à siccité pour séparer autant que possible l'acide silicique; puis on sursature avec précaution la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique et on précipite par le chlorure de baryum. Il se sépare ainsi un sulfate de baryte qui, par l'action de l'acide sulfurique concentré, ne laisse pas dégager de vapeurs qui attaquent le verre.

Mais il est alors plus difficile de déterminer le fluor. En effet, il faut sursaturer la liqueur alcaline, non par l'acide chlorhydrique, mais par l'acide nitrique, et précipiter l'acide sulfurique par le nitrate de baryte. On sature alors exactement par le carbonate de soude, puis on précipite le fluor à l'état de fluorure de baryum au moyen de l'alcool (page 763).

On traite par l'acide chlorhydrique le résidu insoluble dans l'eau; on évapore le tout jusqu'à siccité; on humecte la masse desséchée en y ajoutant un peu d'acide chlorhydrique; on sépare l'acide silicique en traitant par l'eau et, dans la dissolution chlorhydrique, on effectue la séparation de la baryte et de la chaux (page 38).

On donnera du reste avec détail plus loin (à l'article SILICIUM) la manière dont on doit séparer complètement de la masse fondue l'acide silicique qui s'y trouve.

LII. — CHLORE.

DOSAGE DU CHLORE GAZEUX ET DU CHLORE LIBRE.

On ne peut pas doser avec certitude le chlore gazeux par la détermination de son volume; en effet, il est absorbé tant par l'eau que par le mercure, et ne peut être recueilli par suite sur aucun de ces deux liquides. Lorsqu'on veut déterminer la quantité de chlore libre qui se dégage d'une combinaison, il vaut mieux le faire passer avec précaution dans de l'ammoniaque qui soit étendue d'eau. Une partie de l'ammoniaque est décomposée et il se produit du chlorure d'ammonium qui reste dissous, tandis qu'il se dégage du gaz nitrogène. Mais on doit avoir soin que le chlore se dégage aussi lentement que possible, afin que la décomposition puisse être complète et afin que, outre le gaz nitrogène, il ne se dégage pas de gaz chlore. Il est bon de mettre l'ammoniaque dans un flacon d'un assez grand volume et de fermer ce flacon avec un bouchon au travers duquel passe

le tube à gaz qui amène le gaz chlore. Le bouchon ne doit pas fermer hermétiquement le flacon, de manière que le gaz nitrogène puisse se dégager. Mais comme les fumées blanches de chlorure d'ammonium qui se produisent, pourraient facilement être entraînées, on doit faire passer lentement le gaz chlore dans deux ou trois récipients successifs et disposer l'appareil comme on l'a indiqué page 641. Le premier récipient contient une dissolution concentrée d'ammoniaque, tandis que l'autre ne contient que de l'eau qui est destinée à dissoudre les vapeurs de chlorure d'ammonium qui ont été entraînées. Il doit y avoir un excès d'ammoniaque afin que tout le chlore soit absorbé et afin qu'il ne se forme pas de chlorure de nitrogène. Lorsque le dégagement de chlore a cessé, on chasse dans les récipients au moyen d'un courant de gaz acide carbonique tout le chlore qui a pu rester dans le flacon à dégagement. L'opération doit être conduite d'une manière analogue à ce qui a été indiqué pour l'absorption du gaz hydrogène sulfuré au moyen des dissolutions métalliques. On rend acide la dissolution ammoniacale en y ajoutant de l'acide nitrique et on détermine la quantité de chlore au moyen du nitrate d'argent.

On peut aussi, en ajoutant au chlore libre un excès de dissolution d'acide sulfureux et en chauffant le tout, transformer le chlore en acide chlorhydrique dont on peut déterminer la quantité de chlore au moyen d'une dissolution d'oxyde d'argent à l'état de chlorure d'argent.

Si le chlore libre se trouve en dissolution dans l'eau ou dans un autre liquide, on traite la dissolution par l'ammoniaque ou par l'acide sulfureux, puis on précipite le chlore à l'état de chlorure d'argent.

Ce mode de détermination du chlore libre ne peut cependant être employé que dans des cas rares, et seulement lorsque, en même temps que le chlore, il ne se dégage pas de l'acide chlorhydrique ou des combinaisons oxygénées volatiles du chlore qui puissent également, comme le chlore libre, être transformées par l'ammoniaque en chlorure d'ammonium et par l'acide sulfureux en acide chlorhydrique. Dans la plupart des cas, il vaut donc incomparablement mieux déterminer la quantité de chlore par méthode volumétrique.

Lorsque le chlore libre est en dissolution dans l'eau, on en fait réagir une quantité déterminée sur une dissolution d'iodure de potassium dont il se sépare ainsi de l'iode (un équivalent d'iode pour un équivalent de chlore) qui se dissout dans l'excès d'iodure de potassium en le colorant en jaune-brunâtre. L'iode devenu libre est déterminé au moyen d'une dissolution d'acide sulfureux ou d'hyposulfite de soude.

Cette méthode, qui nous vient de *Bunsen*, donne des résultats très exacts. *Mohr* y a apporté une modification qui consiste à faire réagir la dissolution de chlore libre sur un excès déterminé d'une dissolution d'acide arsénieux dans le bicarbonate de soude dont la quantité d'acide arsénieux est connue. (On a prétendu que cette dissolution devait être d'une préparation récente, parce que, lorsqu'on la conservait pendant longtemps, elle absorbait une petite quantité d'oxygène; mais cela ne paraît pas être exact.) On ajoute

encore une petite quantité de bicarbonate de soude, puis une petite quantité d'empois d'amidon, et on traite le tout par une dissolution d'iode dans l'iodure de potassium dont la quantité d'iode libre est connue, en continuant à en ajouter jusqu'à ce qu'il se produise une coloration bleuâtre.

La quantité de chlore libre peut être déduite de la quantité de dissolution d'iode qui est nécessaire pour que l'acide arsénieux employé puisse passer à l'état d'acide arsénique et de celle qui a été réellement employée dans l'expérience.

La détermination du chlore libre peut aussi être opérée au moyen d'une dissolution de protoxyde de fer en employant l'hypermanganate de potasse. On se sert pour cela, d'après *Mohr*, du sel double formé par la combinaison du sulfate de protoxyde de fer et du sulfate d'ammoniaque (qui s'oxyde par l'action de l'air plus difficilement que le sulfate de protoxyde de fer, mais dont on doit, lorsqu'on veut l'employer, déterminer la quantité de protoxyde de fer au moyen de l'hypermanganate de potasse). On ajoute à la dissolution de chlore libre un excès déterminé de ce sel, on laisse reposer pendant quelque temps le tout dans un flacon bouché, puis on détermine au moyen de l'hypermanganate de potasse le protoxyde de fer qui n'a pas été oxydé. Deux atomes de sel de protoxyde de fer sont transformés en sesquioxyde de fer par un double atome de chlore libre.

Lorsqu'on veut déterminer le chlore qui se dégage d'un mélange, l'état gazeux, on le fait passer dans la dissolution d'iodure de potassium ou dans celle d'arsénite de soude.

D'après *Wicke*, on peut, dans une dissolution aqueuse de chlore libre, déterminer la quantité de ce chlore en ajoutant à une quantité déterminée de cette dissolution (qui ne doit contenir aucune trace d'acide sulfurique) un excès d'hyposulfite de soude et en maintenant le tout en contact pendant quelques minutes dans un vase fermé placé dans un endroit chaud. L'odeur de chlore disparaît ainsi. On ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique; on chauffe jusqu'à l'ébullition pour décomposer l'hyposulfite de soude; on filtre pour séparer le soufre qui est devenu libre et on détermine dans la liqueur filtrée la quantité d'acide sulfurique qui s'est produite en le précipitant à l'état de sulfate de baryte. Un atome d'acide sulfurique produit correspond à deux doubles atomes de chlore libre.

Si, outre le chlore libre, une dissolution contient de l'acide chlorhydrique ou un chlorure (ainsi que cela se présente très fréquemment), on ajoute à une quantité déterminée de la dissolution un excès d'ammoniaque, on sursature par l'acide nitrique et on détermine la quantité totale du chlore au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent, soit par la méthode des pesées, soit par la méthode volumétrique. Dans une autre portion de la dissolution, on détermine la quantité de chlore libre par l'une des méthodes volumétriques indiquées. La différence des deux quantités de chlore indique la quantité de chlore qui était à l'état d'acide chlorhydrique ou de chlorure.

Dans une dissolution, la quantité de chlore libre peut du reste être déter-

minée au moyen d'un poids connu d'un métal qui puisse former avec le chlore un chlorure insoluble, et notamment au moyen d'un poids connu de mercure ou d'argent très divisé (comme l'argent que l'on obtient en traitant une dissolution de nitrate d'argent par le sulfate de protoxyde de fer ou lorsqu'on réduit par le zinc métallique le chlorure d'argent fondu). Lorsqu'on maintient pendant quelque temps une dissolution de chlore en contact avec les métaux indiqués dans un flacon bouché et lorsqu'on a soin d'agiter de temps en temps, on obtient des mélanges de protochlorure de mercure et de mercure ou de chlorure d'argent et d'argent. Comme ce dernier mélange peut sans inconvénient être chauffé à une température de 100 degrés et même à une température encore un peu plus élevée, ce qui n'est pas possible pour le mélange de protochlorure de mercure et de mercure, l'emploi de l'argent très divisé doit être préféré. L'excès de poids indique la quantité de chlore libre. Ni l'acide chlorhydrique, ni les chlorures solubles n'agissent sur le mercure, ni sur l'argent.

On peut encore opérer de la manière suivante : On introduit la liqueur chlorée dans un flacon qui puisse être bien fermé, puis on y ajoute une quantité déterminée de protochlorure de mercure très divisé en choisissant de préférence celui qui a été préparé par voie humide. On ferme le flacon et on y laisse pendant quelque temps le tout en contact en ayant soin d'agiter fréquemment et de prolonger le contact jusqu'à ce que le chlore libre ait complètement disparu. On recueille sur un filtre pesé d'avance le protochlorure de mercure et on détermine son poids, ce qui donne la quantité de bichlorure de mercure qui s'est dissoute.

Dosage du chlore dans les combinaisons solubles dans l'eau.

La détermination quantitative du chlore dans les combinaisons qu'il forme avec l'hydrogène et avec les métaux, s'opère en dissolvant dans l'eau la combinaison, lorsqu'elle y est soluble, et en ajoutant à la dissolution une dissolution de nitrate d'argent; il se précipite ainsi du chlorure d'argent dont on détermine le poids; de ce poids, on déduit la quantité de chlore. Les précautions que l'on doit observer dans cette détermination ont déjà été indiquées page 268. Nous observerons seulement ici que le chlorure d'argent se sépare mieux dans des liqueurs qui contiennent un excès de nitrate d'argent que dans celles qui contiennent un excès d'acide chlorhydrique, comme cela se présente dans la détermination de l'argent.

Il est bon, et même nécessaire dans un très grand nombre de cas, de rendre légèrement acide la dissolution du chlorure, en y ajoutant un acide, avant d'y précipiter le chlore au moyen d'une dissolution d'oxyde d'argent; on emploie ordinairement à cet effet l'acide nitrique étendu. L'emploi de cet acide n'a aucune conséquence fâcheuse, lorsque la dissolution du chlorure est assez étendue et lorsque l'acide nitrique n'est pas très concentré.

Dans la détermination du chlore contenu dans une dissolution, on a très fréquemment besoin de précipiter par le gaz hydrogène sulfuré les métaux

avec lesquels il était combiné. Si, dans la liqueur filtrée et séparée du sulfure, on voulait ensuite précipiter au moyen du nitrate d'argent l'acide chlorhydrique qui y est contenu, il se précipiterait avec le chlorure d'argent du sulfure d'argent. On aurait à exécuter une opération compliquée et qui rendrait la détermination quantitative du chlore moins certaine si l'on voulait traiter le mélange par l'ammoniaque afin de séparer le sulfure d'argent du chlorure d'argent récemment précipité. On ne doit pas conseiller de chauffer pour chasser de la liqueur l'hydrogène sulfuré, parce qu'il pourrait se volatiliser un peu d'acide chlorhydrique. Ordinairement, on ajoute à la liqueur filtrée et séparée du sulfure une petite quantité d'une dissolution de sulfate ou de nitrate de cuivre qui sépare à l'état de sulfure de cuivre l'hydrogène sulfuré dissous; mais il se produit ainsi une perte de chlore qui vient de ce qu'il se précipite une combinaison insoluble de sulfure de cuivre et de chlorure de cuivre. Il en est de même lorsqu'on emploie un autre sel de cuivre ou de l'hydrate d'oxyde de cuivre récemment précipité ou des combinaisons de métaux analogues. — Le meilleur moyen de décomposer l'hydrogène sulfuré dissous sans avoir à craindre une perte de chlore est d'employer une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer que l'on prépare d'avance dans ce but. Par l'addition de la dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer, il se sépare de l'hydrogène sulfuré dissous une petite quantité de soufre qui ne contient pas de chlore et que l'on peut séparer par filtration. On précipite ensuite au moyen du nitrate d'argent le chlore à l'état de chlorure d'argent. — On peut aussi avec le même succès employer une dissolution de bichromate de potasse.

Lorsque, dans un chlorure soluble, on a séparé au moyen d'une dissolution d'oxyde d'argent le chlore à l'état de chlorure d'argent, on détermine dans la liqueur filtrée la quantité du métal par les méthodes qui ont été indiquées avec détail dans ce qui précède. Mais, avant de séparer l'oxyde métallique, il est nécessaire dans la plupart des cas de séparer de la dissolution l'excès d'oxyde d'argent qui y a été ajouté, ce que l'on effectue au moyen de l'acide chlorhydrique.

De même que l'on peut déterminer avec une grande exactitude par méthode volumétrique au moyen d'une dissolution de chlorure de sodium la quantité d'argent contenue dans une dissolution (page 274), de même on peut, dans une liqueur dans laquelle le chlore se trouve en combinaison avec l'hydrogène ou avec un métal, déterminer la quantité de chlore qui est ainsi combinée, par méthode volumétrique au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent préalablement titrée.

Levol a proposé d'apporter à ce mode d'opérer la modification suivante. Pour pouvoir bien reconnaître le point exact où la précipitation du chlore par la dissolution d'argent est terminée, il ajoute à la dissolution du chlorure environ 1 dixième de son volume d'une dissolution saturée de phosphate de soude; dès que tout le chlore a été précipité par la dissolution d'oxyde d'argent, il commence à se produire un précipité jaune de phosphate d'argent qui ne disparaît pas par l'agitation. Il est nécessaire

que la dissolution de nitrate d'argent et la dissolution du chlorure à essayer soient neutres. On ne peut donc pas dans l'acide chlorhydrique libre déterminer de cette manière la proportion de chlore, si l'on n'a pas préalablement saturé exactement l'acide par un oxyde alcalin.

Au lieu de phosphate de soude, *Mohr* a proposé d'employer une dissolution de chromate de potasse. L'emploi de ce dernier sel est généralement adopté; en effet, en l'employant, on peut reconnaître encore plus sûrement le point exact où la précipitation du chlore est terminée. On ajoute à la dissolution du chlorure à analyser (qui doit former avec l'eau une dissolution incolore) quelques gouttes d'une dissolution de chromate neutre de potasse qui lui font prendre une coloration jaune-clair et on y ajoute goutte à goutte la dissolution d'argent. Chaque goutte, en tombant dans la liqueur, détermine une production de chromate d'argent de couleur rouge qui disparaît par l'agitation et se transforme en chlorure d'argent, tant qu'il y a encore du chlorure en dissolution. Mais lorsque la coloration rouge persiste, cela indique que tout le chlore a été précipité.

Dosage du chlore dans les combinaisons qui contiennent des chlorures solubles et d'autres sels solubles, et séparation des chlorures solubles et des autres sels solubles.

La séparation du chlore dans les combinaisons qui sont solubles dans l'eau, peut encore être opérée au moyen de l'oxyde d'argent. Il se précipite ainsi du chlorure d'argent, tandis que le métal qui était combiné avec le chlore reste dissous dans l'eau sous forme d'oxyde lorsqu'il y est soluble, ou se précipite sous la même forme avec le chlorure d'argent lorsqu'il est insoluble dans l'eau. Dans un grand nombre de cas, on peut, au lieu d'oxyde d'argent, employer du carbonate d'argent qui détermine la précipitation complète des chlorures solubles dont les oxydes correspondants donnent avec l'acide carbonique des combinaisons insolubles dans l'eau.

On peut ainsi, dans les analyses, séparer facilement et rapidement certains chlorures, et notamment les chlorures alcalino-terreux et le chlorure de magnésium, des dissolutions des autres sels et notamment des oxysels correspondants à ces chlorures. On a employé dans un but analogue le phosphate d'argent, ainsi que nous l'indiquerons plus loin; l'emploi de l'oxyde d'argent ou du carbonate d'argent est cependant plus avantageux.

Lorsqu'on veut employer l'oxyde d'argent dans ce but, on le prépare simplement en ajoutant à la dissolution de nitrate d'argent un excès d'une dissolution d'hydrate de potasse très pur et en lavant par décantation l'oxyde précipité avec de l'eau à la température ordinaire, ce qui peut être opéré très facilement. Tant qu'il y a de l'hydrate de potasse dans l'eau de lavage, cette eau de lavage est exempte d'oxyde d'argent qui ne commence à se dissoudre que lorsque cette eau est complètement exempte de potasse. On peut par suite cesser complètement le lavage lorsque l'eau de lavage, traitée par l'acide chlorhydrique, devient très légèrement opaline. — On

emploi de préférence le carbonate d'ammoniaque pour précipiter le carbonate d'argent de la dissolution nitrique. Le carbonate d'argent est cependant soluble dans un excès du précipitant dont on doit conséquemment éviter d'ajouter un grand excès; mais, d'autre part, l'emploi du carbonate d'ammoniaque présente l'avantage d'éviter tout mélange de carbonate alcalin fixe. Le carbonate d'argent est également soluble à un faible degré dans l'eau.

On ajoute à l'oxyde d'argent et au carbonate d'argent une quantité d'eau assez grande pour que le tout forme une bouillie claire que l'on conserve dans des vases fermés, en ayant soin de placer ces vases dans un endroit obscur. Au bout d'une année, ils deviennent plus denses et perdent une grande partie de leur puissance active.

Lorsqu'on traite les dissolutions des chlorures alcalins par l'oxyde d'argent et par le carbonate d'argent, le chlore de ces chlorures passe à l'état de chlorure d'argent qui reste insoluble avec l'excès du réactif, tandis que l'hydrate alcalin ou le carbonate alcalin se dissolvent. Mais lorsqu'on emploie l'oxyde d'argent, cette décomposition ne s'opère qu'à la température ordinaire; si l'on fait bouillir le tout, la dissolution contient de nouveau du chlorure alcalin, ce qui vient de ce que, à la température de l'ébullition, l'hydrate alcalin décompose partiellement le chlorure d'argent, tandis que, à la température ordinaire, il ne l'attaque pas ou l'attaque seulement au bout d'un temps beaucoup plus long (ANALYSE QUALITATIVE, page 166).

Les chlorures alcalino-terreux sont transformés par l'oxyde d'argent en chlorure d'argent qui se précipite, tandis que l'oxyde alcalino-terreux se dissout, autant du moins que sa solubilité le permet. Par l'action du carbonate d'argent au contraire, le chlore et le métal alcalino-terreux sont tous deux précipités et le précipité est un mélange de chlorure d'argent et de carbonate alcalino-terreux. Les combinaisons solubles que les oxydes alcalino-terreux forment avec l'acide nitrique et les autres acides, peuvent donc être séparées ainsi des chlorures alcalino-terreux. Les premières restent dissoutes, tandis que les derniers se précipitent avec l'excès de carbonate d'argent. Comme ce dernier n'est pas complètement insoluble, il s'en dissout une petite quantité. On doit observer ici que les nitrates alcalino-terreux peuvent dissoudre une quantité de carbonate d'argent plus grande que l'eau qui n'en contient pas. La dissolution filtrée contient donc la totalité du nitrate, mais elle contient en outre une petite quantité d'oxyde d'argent que l'on peut séparer à l'état de sulfure d'argent au moyen d'une petite quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré. Du reste, le résidu insoluble ne contient pas d'acide nitrique.

Lorsqu'on traite le chlorure de magnésium tant par l'oxyde d'argent que par le carbonate d'argent, les deux éléments sont aussi complètement précipités: le chlore passe à l'état de chlorure d'argent et le magnésium à l'état de magnésie ou de carbonate de magnésie. Si on effectue la précipitation au moyen de l'oxyde d'argent, une petite quantité de magnésie reste dissoute; mais sa solubilité n'est pas plus grande qu'elle ne le serait dans

l'eau seule. Si on traite au contraire le chlorure de magnésium par l'oxyde d'argent à la température de l'ébullition, on ne peut découvrir dans la dissolution filtrée aucune trace de magnésic.— Le chlorure de magnésium peut être séparé ainsi, non-seulement du nitrate de magnésic, mais aussi du sulfate de magnésic.

Dans la plupart des autres chlorures, on peut également précipiter au moyen de l'oxyde d'argent ou du carbonate d'argent le chlore à l'état de chlorure d'argent et le métal à l'état d'oxyde ou de carbonate; mais on ne peut pas séparer ainsi ces chlorures des oxysels correspondants, parce que l'oxyde d'argent précipité, soit en totalité, soit en partie, tous les oxydes à l'exception des oxydes alcalino-terreux et de la magnésic. En même temps que le chlorure, l'oxyde de l'oxysel se sépare donc aussi.

Dosage du chlore dans les chlorures volatils.

Pour analyser les combinaisons du chlore qui sont volatiles, comme par exemple les combinaisons du chlore avec le phosphore, le soufre, le selenium, le tellure, l'arsenic, le chrome, le titane, le tantale, le niobium, le tungstène, le molybdène, l'antimoine, l'étain, le silicium, le bore, l'aluminium, le glucinium, le zirconium, etc., où les dissout dans l'eau: un grand nombre de ces combinaisons, bien qu'elles soient décomposées par l'eau, peuvent, en s'y dissolvant, donner une liqueur claire. Quelques-unes de ces combinaisons au contraire ne se dissolvent pas complètement dans l'eau; les combinaisons du chlore avec le soufre et une des combinaisons du chlore avec le selenium, lorsqu'on les traite par l'eau, laissent déposer du soufre et du selenium; le protochlorure de phosphore, lorsqu'on le soumet au même traitement, laisse déposer une petite quantité du phosphore qui était dissous; dans le traitement du protochlorure de tellure par l'eau, en même temps qu'il se forme de l'acide tellureux, il se précipite du tellure métallique; les combinaisons du niobium et du tantale, lorsqu'on les traite par l'eau, donnent naissance à un précipité composé des oxacides correspondant aux chlorures; il en est de même des combinaisons du chlore avec le tungstène et le molybdène et des acichlorides de ces métaux, bien que la totalité des acides ne se sépare cependant pas ainsi.

Pour l'analyse des combinaisons qui sont entièrement solubles dans l'eau, on opère dans beaucoup de cas tout à fait de la même manière que pour la dissolution des chlorures qui ne sont pas décomposés par l'eau. On ajoute ordinairement à la liqueur une petite quantité d'acide nitrique, puis on y détermine le chlore au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent. On ne peut cependant opérer ainsi que lorsque l'oxyde qui s'est produit par la décomposition de l'eau, forme avec l'acide nitrique du nitrate d'argent une combinaison soluble, et ne présente pas une grande tendance à se combiner avec l'oxyde d'argent et à former avec cet oxyde une combinaison insoluble ou peu soluble dans l'acide nitrique. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du chlorure d'argent, on précipite l'excès

d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, puis on détermine la substance qui était combinée avec le chlore.

Dans la détermination du poids de ces chlorures très volatils aussi bien que dans leur mélange avec l'eau, il se présente cependant des difficultés qu'il faut écarter, si l'on veut qu'il ne se produise aucune perte. Comme en effet, dans la plupart des cas, les chlorures volatils fument fortement au contact de l'air, on doit avoir soin de les peser à l'abri du contact de l'air. Lorsqu'on mélange ces combinaisons avec l'eau, on doit surtout opérer avec précaution; en effet presque toutes ces combinaisons, en se décomposant par l'action de l'eau, laissent dégager beaucoup de chaleur, ce qui peut déterminer la volatilisation d'une partie de l'acide chlorhydrique qui se produit. Lorsqu'on veut peser et lorsqu'on veut traiter par l'eau les chlorures qui sont volatils et en même temps liquides, il vaut mieux opérer de la manière suivante : On souffle une boule de verre mince présentant un long col qui se termine en une pointe allongée, fine. Après avoir pesé la boule de verre pendant qu'elle est vide, on la remplit de chlorure volatil en la chauffant aussi fortement que le verre mince le permet et en plongeant la pointe du col dans le chlorure volatil qui y monte peu à peu à mesure que le refroidissement de la boule s'effectue. On enlève la boule, on dessèche avec soin sa pointe et on détermine le poids de la boule pleine, ce qui permet d'obtenir par différence le poids de combinaison que l'on emploie pour l'analyse. La pointe de la boule doit être assez fine pour que, pendant la pesée, il ne se vaporise aucune trace du chlorure volatil. On place ensuite la boule avec de l'eau dans un flacon qui puisse être fermé hermétiquement au moyen d'un bouchon à l'émeri et on agite jusqu'à ce que la boule de verre mince se brise; le chlorure peut alors se mélanger avec l'eau, sans qu'il puisse s'en perdre la plus petite quantité et sans qu'il se dégage aucune trace de l'acide chlorhydrique qui s'est produit, pourvu que l'on ait soin que le bouchon du flacon ne soit pas projeté par l'action vive qui se produit au moment où le chlorure arrive au contact de l'eau. Après le complet refroidissement, on décante avec soin la liqueur du flacon de manière à y laisser les morceaux de verre et on introduit de l'eau dans le flacon, afin d'opérer le lavage complet du flacon et des morceaux de verre.

Si le chlorure, bien que très volatil, n'est pas liquide, mais s'il est solide, la détermination de son poids est plus difficile. On introduit le mieux possible la combinaison dans un petit flacon qui puisse être fermé avec un bouchon de verre et qui a été préalablement taré; on le pèse avec le bouchon et on l'introduit sans le bouchon dans le grand flacon dans lequel il se trouve de l'eau et que l'on ferme immédiatement.

Une méthode incontestablement plus convenable pour peser et analyser les chlorures volatils qui sont solides à la température ordinaire, est de recueillir le chlorure dans un tube qui ne soit pas d'un trop petit diamètre et qui soit étiré à ses deux extrémités de manière à pouvoir être fondu facilement au moyen de la flamme d'une lampe. Lorsqu'on veut soumettre

à l'analyse un pareil chlorure, le mieux est, lors de sa préparation, de le recueillir dans un ou plusieurs tubes de verre ainsi disposés. Lorsqu'on prépare le chlorure par l'action du gaz chlore libre sur un métal ou sur un métalloïde, on doit remplir d'abord toutes les parties de l'appareil de gaz chlore dont on sépare avec le plus grand soin toute trace d'humidité, en le faisant passer dans un flacon qui contient de l'acide sulfurique concentré, puis dans un tube rempli de chlorure de calcium fondu. Lorsque le chlorure a pris naissance, on le chasse, en chauffant extérieurement, dans un long tube d'un diamètre assez grand qui est étiré en plusieurs endroits, de manière que, dans les portions étirées, le verre soit assez mince pour pouvoir être fondu au moyen de la flamme d'une lampe ; on doit avoir soin que le chlorure se dépose autant que possible dans la partie médiane des sections du tube et de maintenir les portions étirées entièrement exemptes de chlorure. On laisse ensuite refroidir complètement l'appareil en continuant à faire passer lentement dans le tube un courant de gaz chlore bien sec. Après le refroidissement, on fait passer dans le tube de verre un courant d'air atmosphérique bien sec, en continuant jusqu'à ce que le gaz chlore sec en soit complètement chassé et jusqu'à ce que, en maintenant à l'extrémité du tube une baguette de verre humectée d'ammoniaque, il ne se produise plus aucune fumée blanche. On fait fondre ensuite au moyen de la flamme d'une lampe convenablement disposée le tube dans les endroits où on l'avait préalablement étiré, afin de pouvoir conserver à part, dans chacune des sections du tube ainsi séparées, une certaine quantité du chlorure obtenu que l'on peut alors soumettre à des expériences distinctes.

Lorsqu'on veut, pour une détermination analytique, se servir d'un tube fondu aux deux extrémités, on le pèse avec le chlorure qu'il contient. Au moyen d'une lime bien affilée, on sépare une des extrémités du tube et on introduit, dans un vase dans lequel on a préalablement versé de l'eau, le tube de verre dont l'extrémité ouverte doit être tournée en bas. De cette manière, le chlorure est dissous par l'eau avec une grande lenteur, puisque les vapeurs qu'il dégage, se dissolvent d'abord dans l'eau qui s'élève peu dans le tube de verre. En penchant le tube avec précaution, on fait arriver au bout de quelque temps l'eau au contact du chlorure, afin d'accélérer la décomposition de ce dernier, en ayant soin que l'eau ne monte pas trop rapidement et qu'il ne se dégage pas de bulles pleines de vapeurs de chlorures. Lorsque la décomposition est entièrement opérée, on nettoie complètement le tube de verre ; on le dessèche et on le pèse avec la pointe que l'on avait séparée et que l'on a préalablement lavée, puis desséchée ; on obtient ainsi la quantité du chlorure qui a été décomposée.

Lorsque le chlorure solide doit être préparé en faisant passer à chaud du gaz chlore sur un mélange de charbon et de l'oxyde du métal ou du métalloïde que doit contenir le chlorure, on doit d'abord opérer ce mélange de manière qu'il soit aussi intime que possible. Ordinairement,

on mélange l'oxyde avec de l'amidon ou mieux avec du sucre pur et on carbonise le mélange dans un grand creuset de platine (qui, dans ce cas, est toujours faiblement attaqué) ou dans un grand creuset de porcelaine. On doit employer une quantité d'amidon ou de sucre assez grande pour que, après la carbonisation, le poids du charbon s'élève à trois ou quatre fois celui de l'oxyde employé. Il est bon de s'en assurer par la pesée ; en effet, de la quantité d'amidon ou de sucre employée, on ne peut rien conclure relativement à la quantité de charbon. Le charbon poreux ainsi obtenu est divisé en petits morceaux ; on les chauffe ensuite jusqu'au rouge intense et on en remplit, pendant qu'ils sont encore rouges, un tube de verre d'un diamètre assez large que l'on place sur une grille à analyse et que l'on porte au rouge au moyen d'un feu de charbon assez intense, en y faisant passer en même temps un courant de gaz acide carbonique que l'on a préalablement desséché avec soin en le faisant passer dans un flacon contenant de l'acide sulfurique concentré et dans des tubes contenant du chlorure de calcium. Cette précaution est nécessaire, parce que le charbon, lors même qu'il est incandescent et que son introduction dans le tube a eu lieu avec une grande rapidité, peut absorber une petite quantité de l'humidité de l'air qui exercerait une action décomposante sur le chlorure pendant qu'il se produirait.

Lorsque, pendant le traitement par le gaz acide carbonique, il ne se dégage plus aucune trace d'eau et lorsque, par suite, il ne s'en dépose plus sur les parties froides du tube de verre, on laisse refroidir complètement ce dernier avec le mélange qui y est contenu, en continuant à y faire passer du gaz acide carbonique. On remplace alors l'appareil à acide carbonique par un appareil à chlore. On ne doit pas chauffer le mélange du charbon et de l'oxyde avant que tout le gaz acide carbonique soit chassé et avant que toutes les parties de l'appareil soient entièrement remplies de gaz chlore. Lorsqu'on chauffe ensuite, on observe dans la plupart des cas que, quel que soit le soin avec lequel on a opéré, il se manifeste, antérieurement à la production du chlorure, de faibles traces d'humidité que l'on doit chasser avec l'aide de la chaleur. C'est seulement alors, mais non auparavant, que l'on doit adapter à l'appareil le tube de verre étiré en plusieurs endroits dans lequel on doit recueillir le chlorure. Il vaut toutefois mieux choisir un long tube de verre dont une moitié est étirée en plusieurs endroits de manière à pouvoir y recueillir le chlorure et placer le mélange de l'oxyde et du charbon dans l'autre moitié. On chauffe ensuite très fortement le mélange et on chasse, à mesure qu'il se produit, le chlorure dans les sections séparées du tube. On laisse refroidir complètement le tout en continuant à faire passer du gaz chlore dans l'appareil. C'est seulement après le refroidissement complet que l'on remplace le gaz chlore par l'air atmosphérique sec ; pour le reste de l'opération, on continue comme il vient d'être indiqué.

Beaucoup de chlorures volatils sont décomposés par l'eau de telle manière que l'hydrogène de cette eau se combine avec le chlorure pour

former de l'acide chlorhydrique, tandis que son oxygène oxyde la substance qui était combinée avec le chlore, et produit ainsi, dans la plupart des cas, un acide ou un oxyde qui se dissout dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique formé. Si on connaît la proportion d'oxygène de la combinaison oxygénée produite, on en déduit très facilement la composition du chlorure. Si on ne connaît pas au contraire la proportion d'oxygène de la combinaison oxygénée produite, on a besoin seulement de déterminer la quantité de l'acide chlorhydrique produit. Non-seulement on obtient ainsi par différence la quantité de la substance qui était combinée avec le chlore; mais on peut aussi en déduire par le calcul la quantité d'oxygène de l'oxyde qui s'est produit par la décomposition réciproque de l'eau et du chlorure, dans le cas où cette quantité d'oxygène n'est pas connue.

Dans ce mode d'analyse, on peut contrôler avec une grande certitude l'exactitude du résultat trouvé. Si, dans un poids déterminé de chlorure, on a déterminé la quantité de chlore, et si, d'autre part, on a déterminé sous forme d'oxyde la quantité de substance qui était combinée avec le chlore, l'excès indique la quantité d'oxygène qui était nécessaire pour effectuer l'oxydation de la substance. Si l'analyse a été opérée avec soin et avec exactitude, la quantité d'oxygène doit être exactement équivalente à la quantité de chlore trouvée.

Cette manière de déterminer la composition des combinaisons volatiles du chlore ne doit pas être étendue sans restriction aux combinaisons volatiles du chlore qui ont été préparées au moyen d'une combinaison oxygénée. En effet, outre le chlorure à l'état pur, ces combinaisons peuvent contenir un oxacide ou un oxyde du métal contenu dans le chlorure. On ne peut souvent y reconnaître la présence de l'oxygène qu'en dissolvant dans l'eau un poids déterminé de la combinaison et en déterminant la quantité d'acide chlorhydrique qui s'est produite et la quantité d'oxacide ou d'oxyde qui existe dans la dissolution. Si l'on déduit de la quantité d'acide chlorhydrique la quantité de chlore et de la quantité de l'oxacide ou de l'oxyde la quantité du métal, et si l'on obtient une perte sensible, cette perte ne peut provenir que de ce qu'une certaine quantité d'oxygène a formé un acide ou un oxyde avec une portion du métal. — En négligeant dans une analyse d'effectuer cette détermination, on a commis très fréquemment de graves erreurs.

L'analyse des combinaisons du chlore qui sont solubles dans l'eau, telle qu'elle vient d'être indiquée, n'est cependant pas applicable à toutes ces combinaisons. On doit opérer l'analyse de quelques-unes de ces combinaisons d'une manière un peu différente. Lorsque, pour l'analyse des combinaisons du chlore, une marche différente devra être suivie, nous l'indiquerons successivement en traitant de la séparation du chlore et de la substance avec laquelle le chlore se combine pour constituer cette combinaison.

Dans l'analyse de plusieurs combinaisons du chlore solubles dans l'eau, il est notamment nécessaire de séparer ou de doser l'oxyde ou l'oxacide

qui s'est formé, avant de précipiter de la dissolution le chlore à l'état de chlorure d'argent au moyen d'une dissolution d'oxyde d'argent. Lorsque ces combinaisons sont transformées par l'eau en oxydes ou en oxacides, il peut souvent arriver que, en ajoutant un excès de dissolution d'oxyde d'argent, il se précipite, outre le chlorure d'argent, une combinaison de l'oxyde d'argent avec l'oxyde ou l'oxacide qui s'est produit; cette combinaison est quelquefois peu soluble dans l'acide nitrique libre; quelquefois, au contraire, elle s'y dissout très facilement.

SÉPARATION DU CHLORE.

Séparation du chlore du phosphore et de l'arsenic.

Lorsqu'on décompose par l'eau les deux combinaisons que le chlore forme avec le phosphore, ainsi que la combinaison que le chlore forme avec l'arsenic, on n'a besoin que d'ajouter à la dissolution, avant de la traiter par la dissolution d'oxyde d'argent, une quantité d'acide nitrique suffisante pour que le chlorure d'argent précipité soit exempt de phosphate et d'arsénite d'argent. Dans la dissolution du chlorure de phosphore liquide qui présente une composition analogue à celle de l'acide phosphoreux, une addition d'acide nitrique empêche que, lorsqu'on ajoute ensuite une dissolution de nitrate d'argent, il ne s'opère une réduction de l'argent par l'action de l'acide phosphoreux. La quantité d'acide nitrique que l'on ajoute dans ce cas, ne doit pas être trop faible; en effet, sans cela, il se produirait une réduction partielle de l'argent. — La combinaison du chlore et de l'arsenic laisse séparer, par l'action de l'eau, de l'acide arsénieux dont la dissolution, qui est du reste indispensable lorsqu'on veut déterminer la quantité du chlore, doit être opérée de préférence au moyen de l'acide sulfurique étendu, parce que ce dernier acide dissout l'acide arsénieux mieux que l'acide nitrique étendu ne le dissoudrait.

Séparation du chlore et du soufre.

Lorsqu'on traite par l'eau les combinaisons du chlore et du soufre, une portion du soufre s'en sépare et rend la liqueur laiteuse, tandis que l'autre portion du soufre se transforme en acide sulfurique et en acide hyposulfureux qui se décompose ultérieurement en acide sulfureux et en soufre qui se dépose. Il faut attendre très longtemps pour que la décomposition de l'acide hyposulfureux soit complète. Si, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du soufre, on détermine à l'état de chlorure d'argent au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent l'acide chlorhydrique qui y est contenu, on obtient ordinairement un précipité brun ce qui vient de ce que, malgré un long contact de l'eau avec le chlorure de soufre, il est resté encore dans la liqueur une petite quantité d'acide hyposulfureux non décomposé, en sorte qu'il se précipite avec le chlorure d'argent du sulfure d'argent. On

doit faire digérer pendant quelque temps le mélange de chlorure d'argent et de sulfure d'argent avec de l'acide nitrique pur, de concentration moyenne, qui oxyde le sulfure d'argent, mais n'attaque pas le chlorure d'argent. Il n'est pas aussi convenable de traiter le mélange, pendant qu'il est encore humide, par l'ammoniaque qui n'agit pas sur le sulfure d'argent, mais qui dissout le chlorure d'argent ; en sursaturant ensuite par un acide la dissolution ammoniacale, on peut précipiter de nouveau le chlorure d'argent. — Dans cette analyse, la quantité de soufre ne peut être obtenue que par la perte.

Dans les combinaisons du soufre et du chlore, on peut déterminer bien plus exactement la quantité de soufre que la quantité de chlore. La meilleure méthode par laquelle on peut opérer la détermination du soufre, est de peser le chlorure de soufre de la manière qui a été indiquée page 785, et de l'introduire dans un flacon qui contienne de l'acide nitrique fumant et qui puisse être hermétiquement fermé au moyen d'un bouchon à l'émeri. Après que, en agitant, on a déterminé la rupture de la boule de verre qui contient le chlorure de soufre, ce dernier se dissout dans l'acide en peu de temps et très facilement, ordinairement même sans laisser aucun résidu de soufre, s'il ne tient pas une trop grande quantité de soufre en dissolution. Après avoir étendu le tout d'une quantité d'eau convenable, on filtre au bout de quelque temps pour enlever de la liqueur la petite quantité de soufre qui a pu se séparer et qui est restée insoluble. Comme ce soufre conserve pendant longtemps à la température ordinaire une consistance molle, on doit chauffer un peu la liqueur et ne filtrer qu'après le refroidissement. Dans la liqueur filtrée, on précipite au moyen d'une dissolution de chlorure de baryum l'acide sulfurique qui s'est produit et on déduit du sulfate de baryte obtenu la quantité de soufre. Le sulfate de baryte peut contenir une petite quantité de nitrate de baryte lorsqu'il n'a pas été lavé avec beaucoup de soin (page 619). Dans cette méthode, on détermine la proportion de chlore du chlorure de soufre par la perte ; en effet, par l'action de l'acide nitrique fumant sur le chlorure de soufre, la totalité du chlore n'est pas transformée en acide chlorhydrique, en sorte qu'une portion du chlore n'est pas transformée ultérieurement en chlorure d'argent par la dissolution de nitrate d'argent.

La combinaison du chlore et du soufre du degré le plus élevé dont la composition correspond à celle de l'acide sulfurique et qui contient de l'oxygène, peut être considérée comme un sulfate de chlorure de soufre. Comme elle se dissout facilement et complètement dans l'eau, on peut facilement en faire l'analyse ; sa dissolution se comporte du reste comme une dissolution d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique. On y ajoute d'abord une dissolution de nitrate d'argent et on obtient ainsi du chlorure d'argent dont on détermine le poids ; on sépare ensuite l'excès d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, puis on précipite au moyen du chlorure de baryum l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

Séparation du chlore et du selenium.

Lorsqu'on dissout dans l'eau les combinaisons que le chlore forme avec le selenium, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide sélénieux ; lorsque c'est le protochlorure de selenium que l'on traite ainsi, il se sépare en outre une certaine quantité de selenium. Comme le selenium qui se sépare ainsi, retient pendant longtemps une petite quantité de chlore, on le laisse digérer pendant quelque temps avec de l'eau, puis on le recueille sur un petit filtre pesé d'avance et on en détermine la quantité. — Dans la dissolution qui contient l'acide chlorhydrique et l'acide sélénieux, on précipite d'abord le premier à l'état de chlorure d'argent au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent, après avoir ajouté préalablement de l'acide nitrique à cette dissolution ; on sépare ensuite immédiatement par décantation la liqueur du précipité. On doit éviter d'employer un trop grand excès de dissolution d'argent, parce que, surtout lorsque les dissolutions ne sont pas très étendues, il pourrait se former un peu de sélénite d'argent qui est insoluble dans l'eau et qui est même peu soluble dans l'acide nitrique libre. On doit donc faire digérer avec de l'acide nitrique chaud, puis avec de l'eau chaude, le chlorure d'argent précipité, décanté la liqueur et répéter cette opération jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus troublée par l'acide chlorhydrique. Il faut attendre très longtemps pour que le chlorure d'argent soit exempt de toute trace de sélénite d'argent. Dans ces digestions répétées avec l'acide nitrique chaud, on ne peut pas éviter qu'il se dissolve une trace de chlorure d'argent.

Dans la première liqueur que l'on sépare du chlorure d'argent par décantation, il se dépose fréquemment à la longue par le refroidissement une certaine quantité de sélénite d'argent cristallisé qui se dissout, surtout avec l'aide de la chaleur, par l'addition de l'eau de lavage contenant de l'acide nitrique. On précipite l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique, puis on détermine l'acide sélénieux par la méthode indiquée page 598.

Comme les liqueurs qui contiennent l'acide sélénieux, doivent, par suite du peu de solubilité du sélénite d'argent, être nécessairement très étendues, il est difficile d'y opérer la réduction du selenium si on ne les concentre pas par évaporation. Si l'on a une quantité suffisante de la combinaison à analyser, il est donc avantageux d'employer à la détermination seule du selenium une nouvelle quantité de cette combinaison.

La production du sélénite d'argent rend cependant difficile la détermination du chlore au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent ; aussi vaut-il mieux suivre pour cette analyse une autre marche qui consiste à précipiter d'abord dans la dissolution aqueuse, au moyen du gaz hydrogène sulfuré, l'acide sélénieux à l'état de sulfure de selenium et à déterminer ensuite le selenium de ce sulfure par la méthode indiquée page 600. Pour enlever de la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de selenium, les traces d'hydrogène sulfuré qu'elle peut contenir, on y ajoute une petite

quantité de dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer (page 731), puis on y opère sans difficulté la détermination du chlore au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent.

Séparation du chlore et du tellure.

Par l'action de l'eau, le chlorure de tellure TeCl_4 devient laiteux, ce qui vient de ce qu'il se sépare de l'acide tellureux dont l'acide chlorhydrique qui s'est formé en même temps, dissout seulement une très petite partie. Mais si on ajoute à l'eau une quantité convenable d'acide sulfurique étendu, l'acide tellureux reste dissous. On peut alors précipiter dans la dissolution l'acide chlorhydrique formé à l'état de chlorure d'argent au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent, puis, après avoir séparé l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, déterminer l'acide tellureux au moyen de l'acide sulfureux. — De cette manière, on n'éprouve pas, pour la détermination du chlore, les difficultés qui se présentent lorsqu'on veut faire l'analyse du chlorure de selenium; en effet le tellurite d'argent se dissout dans les acides libres plus facilement que le sélénite d'argent. Si cependant on laisse reposer pendant quelque temps une dissolution nitrique de l'acide tellureux à laquelle on a ajouté du nitrate d'argent, il se forme de petits cristaux de tellurite d'argent qui présentent l'éclat du diamant et qui sont insolubles dans l'eau.

Lorsqu'on traite par l'eau le chlorure de tellure TeCl_3 , il se dépose un mélange de couleur grise qui est formé de tellure métallique et d'acide tellureux. Si l'on ajoute à l'eau une quantité convenable d'acide sulfurique étendu, le résidu insoluble est formé alors uniquement de tellure métallique, très divisé, présentant une couleur noire, que l'on recueille sur un filtre pesé d'avance. Dans la liqueur filtrée, on peut alors déterminer l'acide chlorhydrique et l'acide tellureux, de la manière qui a été indiquée précédemment.

Si, dans une dissolution, on a précipité simultanément l'acide chlorhydrique et l'acide tellureux au moyen du nitrate d'argent, on peut, après avoir fait dessécher le précipité de chlorure d'argent et de tellurite d'argent, calciner ce précipité dans un courant de gaz hydrogène, en se servant pour cela d'un appareil analogue à celui représenté page 570. Le chlorure d'argent est ainsi transformé en argent métallique, et le chlore qui était combiné avec l'argent se dégage à l'état d'acide chlorhydrique (l'acide chlorhydrique peut être recueilli dans un récipient analogue à celui de la page 646 que l'on a préalablement rempli d'eau ammoniacale, et déterminé ensuite à l'état de chlorure d'argent), tandis que le tellurite d'argent est transformé en tellurure d'argent qui ne se modifie pas par une calcination ultérieure dans le gaz hydrogène. On peut, dans le résidu, après l'avoir dissous dans l'acide nitrique, déterminer la quantité de tellure de la manière qui vient d'être indiquée.

Séparation du chlore et de l'étain.

Si l'on ajoute une dissolution d'un sel d'oxyde d'argent à une dissolution de bichlorure d'étain à laquelle on a même préalablement ajouté de l'acide nitrique, le sel d'argent précipite non-seulement le chlore à l'état de chlorure d'argent, mais en outre la totalité de l'étain à l'état de stannate d'argent. On ne peut pas séparer les deux sels l'un de l'autre au moyen de l'acide nitrique. — On doit donc faire passer dans la dissolution de bichlorure d'étain un courant de gaz hydrogène sulfuré pour précipiter le bioxyde d'étain à l'état de sulfure d'étain. Mais comme le sulfure d'étain correspondant au bioxyde d'étain n'est pas précipité rapidement par le gaz hydrogène sulfuré et comme la précipitation n'est complète que lorsqu'on soumet la dissolution à une chaleur peu élevée qui peut toutefois déterminer la volatilisation de quelques traces d'acide chlorhydrique, on doit opérer la précipitation et la digestion dans un vase qui puisse être fermé. Lorsqu'on ajoute à la dissolution une petite quantité d'acide sulfurique étendu, le sulfure d'étain se sépare mieux et la digestion dans un vase fermé n'est pas nécessaire. Lorsque, au bout de quelque temps, tout le sulfure d'étain s'est déposé, on le recueille sur un filtre et on en détermine la quantité, en opérant de la manière qui a été indiquée page 386. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure d'étain, on décompose d'abord l'hydrogène sulfuré en y ajoutant une dissolution de sesquioxyde de fer et on détermine ensuite le chlorure au moyen du nitrate d'argent.

Séparation du chlore de l'étain et du soufre.

Lorsqu'on veut analyser les combinaisons volatiles du bichlorure d'étain et du perchlorure de soufre que l'on peut obtenir à l'état cristallisé, on les pèse dans un tube fondu aux deux extrémités ; on sépare au moyen d'une lime bien affilée l'une des extrémités et on l'introduit, en ayant soin de tourner en bas son extrémité ouverte, dans un flacon qui puisse être fermé avec un bouchon de verre rodé à l'émeri et dans lequel on a préalablement introduit une quantité convenable d'acide nitrique (d'une pesanteur spécifique de 1,2). L'acide s'élève lentement dans le tube et dissout la substance avec dégagement de vapeurs jaune-rougeâtre sans qu'il se produise aucun dépôt de soufre (ce n'est que lorsque l'acide est étendu d'une quantité d'eau encore plus grande qu'il peut rester une trace de soufre qui ne soit pas dissoute). Dans la dissolution étendue d'eau, on fait passer du gaz hydrogène sulfuré, afin de précipiter le bioxyde d'étain à l'état de sulfure d'étain et on sépare le chlore de la manière qui vient d'être indiquée.

Pour déterminer la proportion de soufre contenue dans la combinaison, on doit employer une seconde quantité de la combinaison dont on a aussi préalablement déterminé le poids. On peut, pour arriver au but proposé, opérer la dissolution de la combinaison au moyen d'un acide nitrique plus

concentré. Malgré la présence du bioxyde d'étain, on peut précipiter complètement dans la dissolution l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum à l'état de sulfate de baryte. Le sulfate de baryte ainsi précipité n'est pas mélangé de bioxyde d'étain.

Séparation du chlore et du titane.

La dissolution du chlorure de titane dans l'eau est faiblement laiteuse ; cela provient de la séparation d'une petite quantité d'acide titanique qui a été précipitée par la chaleur qui s'est dégagée lorsqu'on a mélangé le chlorure de titane avec l'eau. On précipite l'acide titanique par l'ammoniaque, on chauffe très légèrement jusqu'à ce que l'excès d'ammoniaque soit presque chassé, puis on recueille sur un filtre l'acide titanique précipité. On rend acide la liqueur filtrée, en y ajoutant de l'acide nitrique, puis on précipite au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent le chlore à l'état de chlorure d'argent.

Séparation du chlore du titane et du soufre.

Les combinaisons qui contiennent du titane, du soufre et du chlore, doivent être dissoutes dans l'acide nitrique étendu comme les combinaisons correspondantes de l'étain, du soufre et du chlore (page 793). Dans la dissolution, on précipite l'acide titanique par l'ammoniaque ; on sur-sature par l'acide nitrique la liqueur filtrée ; on précipite le chlore par le nitrate d'argent, puis on sépare l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique et on détermine enfin l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum.

Séparation du chlore et de l'antimoine.

Si c'est la combinaison volatile du chlore et de l'antimoine qui correspond à l'acide antimonique dont on doit faire l'analyse, on doit ajouter à l'eau au moyen de laquelle on doit la décomposer, une quantité d'acide tartrique assez grande pour que, après la décomposition, la liqueur reste claire. On précipite d'abord au moyen d'un courant de gaz hydrogène sulfuré l'acide antimonique à l'état de sulfure d'antimoine que l'on analyse de la manière qui a été indiquée page 414. On ajoute à la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure d'antimoine une petite quantité de dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer pour décomposer les dernières traces d'hydrogène sulfuré, et, après avoir séparé le soufre, on précipite le chlore au moyen du nitrate d'argent.

On analyse de la même manière la combinaison de l'antimoine et du chlore qui correspond au sesquioxyde d'antimoine, de même que sa dissolution dans l'acide chlorhydrique (beurre d'antimoine). Dans l'analyse de cette combinaison, on a bien moins à craindre que, pendant sa décom-

position au moyen de l'eau, il se produise une perte. La détermination de son poids et sa dissolution dans l'eau peuvent être opérées à la manière ordinaire et il n'est pas nécessaire d'observer les précautions qui ont été indiquées page 785.

Dans ces analyses, il serait désirable de pouvoir éviter l'emploi de l'acide tartrique ; mais cela n'est pas possible. Si l'on décompose les combinaisons de l'antimoine et du chlore au moyen de grandes quantités d'eau, si l'on fait passer dans la liqueur laiteuse, en agitant avec soin, du gaz hydrogène sulfuré jusqu'à ce que l'on ne puisse plus, dans le sulfure d'antimoine produit, observer aucun mélange de substance blanche et si on continue à faire passer le gaz même pendant plusieurs jours, il n'est cependant pas possible de séparer ainsi du sulfure d'antimoine toute trace de chlore, lors même que l'on continue pendant très longtemps le lavage avec de l'eau qui contienne de l'hydrogène sulfuré. C'est seulement lorsque, par l'addition d'une certaine quantité d'acide tartrique, on a complètement dissous l'oxyde d'antimoine qui s'est séparé par l'action de l'eau, qu'il est possible de séparer du chlorure d'antimoine l'antimoine à l'état de sulfure d'antimoine entièrement exempt de chlore.

Séparation du chlore de l'antimoine et du soufre.

Lorsqu'on veut analyser les combinaisons du perchlorure d'antimoine et du perchlorure de soufre, la meilleure manière de les décomposer est d'en dissoudre un poids déterminé dans l'acide nitrique étendu en opérant comme pour les combinaisons analogues de l'étain (page 793). La dissolution s'opère complètement avec dégagement de vapeurs de couleur jauneroûgeâtre, et il ne se sépare ni oxyde d'antimoine, ni acide antimonique. Comme, en étendant la dissolution, il ne s'y produit aucun trouble, on peut, sans ajouter de l'acide tartrique à la dissolution étendue, faire passer du gaz hydrogène sulfuré dans cette dissolution pour précipiter l'antimoine à l'état de sulfure d'antimoine dans lequel on détermine la quantité d'antimoine. Après avoir séparé l'hydrogène sulfuré au moyen de l'acétate ou du nitrate de sesquioxycide de fer, on détermine dans la liqueur filtrée le chlore au moyen d'une dissolution d'oxyde d'argent. Après avoir, séparé l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, on précipite au moyen du chlorure de baryum l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

Schneider a analysé les combinaisons cristallisées de chlorure d'antimoine et de sulfure d'antimoine en les faisant digérer avec une dissolution de carbonate de soude de moyenne concentration, en ajoutant à la liqueur, après le refroidissement pendant lequel il se sépare une petite quantité de sulfure d'antimoine (sous forme de kermès), une petite quantité d'acide acétique afin de la rendre acide, puis une petite quantité d'hydrogène sulfuré pour séparer la petite quantité d'antimoine dissoute, et en filtrant. Après avoir séparé de la liqueur filtrée l'hydrogène sulfuré au moyen du

sulfate de sesquioxyde de fer, on précipite le chlore au moyen d'une dissolution d'oxyde d'argent. On décompose par l'acide chlorhydrique le résidu qui se trouve sur le filtre et qui contient tout l'antimoine, et, dans la dissolution additionnée d'acide tartrique, puis étendue d'eau, on précipite l'antimoine au moyen du gaz hydrogène sulfuré. Dans le sulfure d'antimoine obtenu, on détermine la quantité d'antimoine.— Pour déterminer le soufre, on traite une seconde quantité de la combinaison par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, puis, après avoir effectué l'oxydation complète du soufre, on ajoute de l'acide tartrique et, dans la dissolution préalablement étendue d'eau, on précipite au moyen du chlorure de baryum l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte que l'on doit purifier de la manière qui a été indiquée page 411.

Séparation du chlore et du tantale.

Les combinaisons que le chlore forme avec le tantale et le niobium, sont presque les seules qui donnent, par l'action de l'eau, des oxydes métalliques qui ne soient pas ou ne soient presque pas solubles dans la quantité d'acide chlorhydrique qui prend naissance en même temps. Dans la décomposition du chlorure de tantale par l'eau, on ne peut pas séparer complètement par filtration l'acide tantalique de l'acide chlorhydrique étendu qui s'est produit en même temps : il passe ordinairement au travers du filtre une petite quantité d'acide tantalique, ce qui rend la liqueur filtrée un peu opaline, et, d'autre part, il est un peu difficile de séparer par des lavages l'acide tantalique de toute trace d'acide chlorhydrique. Cet inconvénient peut être évité en ajoutant de l'ammoniaque à l'eau que l'on emploie pour opérer la décomposition du chlorure. En opérant ainsi, la séparation complète de l'acide qui présente alors l'aspect de flocons caillebotés, s'effectue très bien à la température ordinaire, et on peut, par des lavages, l'obtenir entièrement pur, tandis que tout le chlore du chlorure se trouve dans la liqueur filtrée et peut, après la sursaturation de la liqueur par l'acide nitrique, être précipité à l'état de chlorure d'argent au moyen du nitrate d'argent.

Séparation du chlore et du niobium.

Le chlorure de niobium est plus difficile à analyser que le chlorure de tantale.

Si l'on décompose par l'eau le chlorure de niobium, il reste, en dissolution dans l'acide chlorhydrique qui s'est produit, une très petite quantité d'acide niobique qui ne peut pas, comme l'acide tantalique, être précipité complètement par l'ammoniaque. Si l'on décompose le chlorure de niobium par une grande quantité d'eau, si on laisse l'acide niobique se déposer complètement, et si on précipite ensuite, dans la liqueur filtrée, l'acide chlorhydrique au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent, le

chlorure d'argent obtenu contient du niobate d'argent. Si l'on réduit le chlorure d'argent par le zinc métallique, et si, après avoir lavé l'argent ainsi obtenu, on le dissout dans l'acide nitrique, il se produit dans la dissolution nitrique par l'action de l'eau un trouble qui devient encore plus considérable lorsqu'on sursature la liqueur par l'ammoniaque. Dans la liqueur filtrée et séparée du chlorure d'argent, il y a également une petite quantité d'acide niobique.

L'analyse du chlorure de niobium a été opérée par la méthode suivante par laquelle on a obtenu des résultats qui, du moins, se rapprochent beaucoup de la vérité. Après avoir recueilli le chlorure dans un tube de verre et l'avoir pesé de la manière indiquée page 786, on l'introduisait dans une dissolution de carbonate de soude, ce qui déterminait la séparation de l'acide niobique à l'état de niobate acide de soude présentant un aspect floconneux. On faisait chauffer le tout jusqu'à l'ébullition et on acidulait légèrement au moyen de l'acide sulfurique qui précipitait en grande partie la petite quantité d'acide niobique qui avait été dissoute par la dissolution de carbonate de soude. On continuait à chauffer légèrement jusqu'à ce que l'acide carbonique fût chassé. On filtrait l'acide niobique et on sursaturait par l'ammoniaque la dissolution filtrée, ce qui déterminait une nouvelle précipitation d'une petite quantité d'acide niobique. On lavait avec de l'eau chaude les deux quantités d'acide niobique. L'acide chlorhydrique était rapidement séparé par le lavage ; mais il n'en était pas de même de l'acide sulfurique. On continuait le lavage jusqu'à ce que l'eau de lavage ne laissât plus aucune trace de résidu ; cependant elle contenait encore de l'acide sulfurique. On calcinait ensuite les deux quantités d'acide dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque. Après avoir sursaturé la liqueur ammoniacale par l'acide nitrique, on précipitait le chlore par le nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent. On réduisait l'argent au moyen du zinc métallique et, dans l'argent ainsi réduit, on ne pouvait trouver aucune trace d'acide niobique. Après avoir été lavé, il se dissolvait complètement dans l'acide nitrique. La dissolution ne se troublait, ni par l'action de l'eau, ni par la sursaturation au moyen de l'ammoniaque.

L'analyse de l'hypochlorure de niobium est moins difficile que celle du chlorure de niobium. Après l'avoir pesé, comme les autres chlorures volatils qui sont solides, dans un tube fermé à la lampe à ses deux extrémités, on le traite par l'eau. Il est ainsi décomposé complètement en acide chlorhydrique et en acide hyponiobique. Il se forme bien un mélange laiteux ; mais, par l'ébullition, il se sépare de l'acide hyponiobique sous forme de flocons caillebotés, analogues à ceux de chlorure d'argent ; on peut très bien, en les recueillant sur un filtre et les lavant, obtenir des liqueurs claires. La liqueur filtrée ne contient aucune trace d'acide hyponiobique. Si, pour opérer la décomposition de l'hypochlorure de niobium, on a employé une quantité d'eau assez considérable, on peut faire subir à la liqueur une ébullition sans qu'il se perde aucune trace d'acide chlorhydrique : cet acide se trouve en totalité dans la liqueur que l'on sépare

de l'acide hyponiobique par filtration, en sorte qu'on peut le déterminer à l'état de chlorure d'argent au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent.

L'hypochlorure de niobium contient toujours une petite quantité d'oxygène qui est cependant très difficile à déterminer. Si on le chauffe dans une atmosphère de sulfure de carbone, il devient noir, et il se forme un peu d'hyposulfure de niobium qui provient non de la décomposition de l'hypochlorure de niobium, mais de la décomposition de l'acide hyponiobique qui y est contenu. Le chlorure de tantale et le chlorure de niobium ne sont pas décomposés par la vapeur de sulfure de carbone. Mais il se volatilise de l'hypochlorure blanc de niobium avec les vapeurs de sulfure de carbone, tandis qu'il reste comme résidu un peu d'hyposulfure de niobium. Cela est évidemment une preuve qu'il existe un hypochlorure de niobium exempt d'oxygène.

Séparation du chlore et du molybdène.

La séparation de l'acide chlorhydrique et de l'acide molybdique, dans les dissolutions aqueuses résultant du traitement du chlorure de molybdène par l'eau, présente des difficultés analogues à celles que l'on rencontre pour la séparation de l'acide chlorhydrique et de l'acide sélénieux (page 791); en effet le molybdate d'argent est très peu soluble dans l'acide nitrique, même avec l'aide de la chaleur. On doit opérer de la même manière que pour l'analyse du chlorure de selenium. Après avoir fait fondre le chlorure d'argent obtenu et en avoir déterminé le poids, on le soumet à la fusion avec du carbonate de soude; on traite par l'eau la masse fondue; on filtre pour séparer l'argent réduit; on rend acide la liqueur filtrée en y ajoutant de l'acide chlorhydrique, puis on y verse de l'hydrogène sulfuré pour voir s'il contient de l'acide molybdique. Si le chlorure d'argent est souillé d'acide molybdique, on obtient un précipité brun de sulfure de molybdène.

La dissolution aqueuse de chlorure de molybdène (MoCl_4) est noire; si on l'étend d'une grande quantité d'eau, elle devient verte, brune et enfin jaune. Si on laisse la dissolution au contact de l'air, l'oxyde de molybdène s'oxyde et se transforme en acide molybdique et l'oxydation s'effectue d'autant plus facilement que la dissolution est plus étendue. L'acichloride de molybdène, en se dissolvant dans l'eau, ne donne pas une dissolution claire, mais il donne une dissolution laiteuse, ce qui provient d'une séparation d'acide molybdique. Mais si l'on ajoute de l'ammoniaque, la liqueur devient immédiatement complètement claire.

Si l'on veut traiter d'abord par l'hydrogène sulfuré la dissolution aqueuse de chlorure de molybdène, afin de déterminer l'acide molybdique à l'état de sulfure brun de molybdène, et séparer ensuite dans la liqueur filtrée l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent, on éprouve quelques difficultés à précipiter complètement de la dissolution l'acide molybdique

à l'état de sulfure de molybdène. On opère conformément à ce qui a été indiqué page 490 ; on ajoute à la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure de molybdène une petite quantité de dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer et on précipite l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent. Si l'on fait fondre le chlorure d'argent avec un carbonate alcalin, si l'on traite par l'eau la masse fondue et si l'on sursature par l'acide chlorhydrique la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'argent réduit, l'hydrogène sulfuré produit ensuite dans cette liqueur une très petite quantité d'un précipité brun de sulfure de molybdène. — On réussit mieux à effectuer la séparation du sulfure de molybdène en saturant la dissolution par l'ammoniaque, en ajoutant du sulfure d'ammonium et en précipitant le sulfure de molybdène par l'acide nitrique ou par l'acide acétique étendus. On traite la liqueur filtrée par une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer et on précipite le chlore à l'état de chlorure d'argent.

Séparation du chlore et du tungstène.

Lorsqu'on décompose par l'eau le chlorure de tungstène ou l'acichloride de tungstène, la séparation de l'acide chlorhydrique et de l'acide tungstique est si difficile que l'on doit se contenter de déterminer seulement l'acide tungstique, ce que l'on peut effectuer en saturant par l'ammoniaque la dissolution de chlorure de tungstène, en évaporant ensuite jusqu'à siccité et en calcinant la masse desséchée, ce qui donne de l'acide tungstique pur. Si l'on rendait acide au moyen de l'acide nitrique la dissolution ammoniacale de chlorure de tungstène, l'acide tungstique serait précipité, mais non en totalité, et si l'on ajoutait à la liqueur filtrée une dissolution de nitrate d'argent, il se précipiterait du chlorure d'argent et du tungstate d'argent que l'on ne pourrait pas séparer l'un de l'autre au moyen de l'acide nitrique. — Aucune combinaison du chlore n'est aussi difficile à analyser que le chlorure de tungstène ; en effet on ne connaît encore aucune méthode qui permette de séparer l'acide chlorhydrique de l'acide tungstique. On pourrait peut-être y réussir en soumettant le chlorure de tungstène à une distillation avec de l'eau dans une cornue tubulée et en recueillant avec soin ce qui a passé à la distillation. Si on distille jusqu'à siccité, l'acide chlorhydrique passe à la distillation, tandis que l'acide tungstique reste comme résidu. Mais comme l'acide chlorhydrique le plus concentré ne se volatilise souvent que sur la fin de l'opération, on doit, après que la cornue est entièrement refroidie, y introduire de l'eau par la tubulure, distiller de nouveau et recommencer la distillation jusqu'à ce que le liquide qui passe à la distillation ne soit plus troublé par le nitrate d'argent. Dans le liquide qui passe à la distillation, on détermine la quantité de l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent. On enlève l'acide tungstique de la cornue au moyen de l'eau, on évapore l'eau ; on calcine l'acide tungstique, puis on en détermine le poids.

On a fait récemment une analyse quantitative exacte des différentes

espèces de chlorure de tungstène et d'acichloride de tungstène. Après les avoir décomposées par l'eau, on a déterminé la quantité de tungstène à l'état d'acide tungstique et la quantité de chlore à l'état de chlorure d'argent. Mais on n'a pas indiqué de quelle manière on séparait de l'acide tungstique l'acide chlorhydrique de manière à pouvoir le précipiter à l'état de chlorure d'argent.

Séparation du chlore et du chrome.

La dissolution de sesquichlorure de chrome ou plutôt d'acichloride de chrome doit être rendue ammoniacale et l'ammoniaque doit être ajoutée à la liqueur immédiatement après le traitement du sesquichlorure de chrome par une grande quantité d'eau, afin que, par l'action de l'acide chlorhydrique libre sur l'acide chromique, il ne se produise pas de chlore libre. Il vaut donc mieux dissoudre tout de suite le sesquichlorure de chrome dans de l'eau à laquelle on a préalablement ajouté de l'ammoniaque. On ajoute ensuite à la dissolution ammoniacale une quantité d'acide nitrique suffisante pour la rendre acide, puis on y précipite le chlore au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent. En même temps que le chlorure d'argent, il se précipite fréquemment, surtout lorsque les dissolutions ne sont pas très étendues, une certaine quantité de chromate d'argent peu soluble dont on peut du reste facilement opérer la dissolution au moyen de l'acide nitrique étendu et de l'eau chaude. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du chlorure d'argent, on peut précipiter l'excès d'oxyde d'argent au moyen du gaz hydrogène sulfuré, ce qui détermine la réduction de l'acide chromique à l'état d'oxyde de chrome que l'on peut précipiter par l'ammoniaque.

En ce qui concerne l'analyse du protochlorure de chrome, on doit observer que, d'après les expériences de *Peligot*, on ne peut pas, dans la dissolution neutre de protochlorure vert de chrome, précipiter tout le chlore à l'état de chlorure d'argent au moyen du nitrate d'argent, mais que l'on ne peut en précipiter que les deux tiers; dans la dissolution de la modification bleue au contraire, on peut effectuer de cette manière la précipitation de la totalité du chlore. Dans tous les cas, on doit donc, dans les dissolutions de protochlorure de chrome, précipiter d'abord l'oxyde de chrome par l'ammoniaque, et, après avoir chassé par l'action de la chaleur l'ammoniaque libre, on acidule la liqueur filtrée au moyen de l'acide nitrique, puis on y précipite l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent.

Le protochlorure de chrome insoluble de couleur rouge fleur-de-pêcher peut être entièrement décomposé par l'ammoniaque avec l'aide de la chaleur; mais cette décomposition ne s'opère que très lentement. Les dissolutions de carbonate de potasse ou de soude le décomposent à la température de l'ébullition un peu plus rapidement; mais, même ainsi, la décomposition exige beaucoup de temps. Une dissolution d'hydrate de

potasse en effectue, avec l'aide de l'ébullition, la décomposition un peu plus rapidement, mais cependant encore très lentement. On peut, dans la liqueur alcaline, déterminer alors la quantité de chlore au moyen d'une dissolution d'oxyde d'argent, après l'avoir préalablement sursaturée par l'acide nitrique.

On peut cependant déterminer, dans les deux modifications du protochlorure de chrome, la quantité de chrome en opérant avec les précautions convenables leur calcination au contact de l'air. Il se dégage ainsi du chlore et il se produit de l'oxyde de chrome dont on déduit par le calcul la quantité de chrome ; on trouve la quantité de chlore par la perte.

Séparation du chlore et du mercure dans le bichlorure de mercure.

On ne doit pas dans les dissolutions de bichlorure de mercure déterminer d'abord le chlore au moyen du nitrate d'argent. Avec le chlorure d'argent, il se précipiterait alors un peu de protochlorure de mercure ou de nitrate basique de bioxyde de mercure. Si l'on fait fondre un pareil chlorure d'argent, il se volatilise une petite quantité de mercure sous forme de bichlorure, et le chlorure d'argent fondu contient alors un peu d'argent métallique. On doit donc, dans la dissolution, précipiter le mercure au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de mercure, décomposer dans la liqueur filtrée l'excès d'hydrogène sulfuré au moyen d'une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer et précipiter alors le chlore au moyen du nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent.

Séparation du chlore et des métaux dans les chlorures insolubles et dans les chlorures peu solubles.

Plusieurs combinaisons qui contiennent du chlore, sont insolubles dans l'eau ; quelques-unes de ces combinaisons sont cependant solubles dans les acides, et, de ce nombre, sont les combinaisons des chlorures et des oxydes métalliques. Pour analyser une combinaison de cette espèce, on la dissout dans un acide ; on étend d'eau la dissolution et on y ajoute une dissolution d'oxyde d'argent pour déterminer le chlore en le précipitant à l'état de chlorure d'argent comme on le fait pour les chlorures solubles dans l'eau. Comme dissolvant, on emploie ordinairement l'acide nitrique. Lorsqu'on opère la dissolution à la température ordinaire, l'emploi de cet acide ne présente aucun inconvénient. Mais lorsqu'on opère la dissolution à chaud, une petite partie du métal qui est combiné avec le chlore, peut facilement être oxydée par l'acide nitrique, ce qui pourrait déterminer le dégagement d'une certaine quantité de chlore. Il n'en est cependant ainsi que dans un très petit nombre de cas et surtout lorsqu'on évapore jusqu'à siccité la combinaison en présence d'un grand excès d'acide nitrique, ce qui détermine la transformation d'un très grand nombre de chlorures en nitrates. Si l'on a effectué la dissolution de la combinaison en la faisant

digérer à chaud, dans un flacon muni d'un bouchon rodé à l'émeri, avec de l'acide nitrique qui ne soit pas concentré, mais qui soit étendu et si on ouvre le flacon seulement après le complet refroidissement, on obtient toujours, après avoir étendu d'eau la liqueur, la totalité du chlore à l'état de chlorure d'argent au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent.

Quelques chlorures insolubles dans l'eau ne se dissolvent pas non plus dans les acides étendus ; de ce nombre sont le chlorure d'argent et le protochlorure de mercure. Si, dans une quantité connue de chlorure d'argent, on veut déterminer avec exactitude la quantité d'argent, on doit calciner ce chlorure dans un courant de gaz hydrogène ; l'argent est réduit à l'état métallique, tandis qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. On doit, pour cette opération, se servir d'un appareil analogue à celui représenté page 570 ; le chlorure d'argent est placé dans la boule *a* et pesé avec cette boule. On l'a préalablement desséché à 100 degrés ou fait fondre dans un creuset de porcelaine. Le chlorure d'argent fondu peut, au moyen d'un couteau bien affilé, être divisé en petits morceaux que l'on peut facilement introduire dans la boule de verre. Le chlorure d'argent se transforme ainsi en argent métallique, même à une température qui n'a pas besoin d'être très élevée. Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz acide chlorhydrique, ce que l'on peut reconnaître à ce qu'il ne se produit plus aucune fumée blanche lorsqu'on approche de l'ouverture du tube une baguette humectée d'ammoniaque, on laisse refroidir le tout et on pèse l'argent métallique. On peut aussi effectuer cette réduction dans un petit creuset de porcelaine en se servant de l'appareil représenté page 105, mais elle s'y opère un peu plus difficilement parce que le gaz hydrogène se trouve en contact avec le chlorure d'argent par un nombre de points moins considérable que dans la boule de verre.

On peut traiter généralement de cette manière la plupart des chlorures dont les oxydes sont transformés en métaux par la calcination dans une atmosphère de gaz hydrogène. On doit seulement observer ici que la réduction des chlorures par le gaz hydrogène exige une température un peu plus élevée que la réduction des oxydes correspondants. Parmi les chlorures que l'on rencontre le plus fréquemment, on traite le chlorure de plomb seul de cette manière, lorsque, à cause de son peu de solubilité, on ne veut pas le dissoudre dans l'eau. Dans la réduction du chlorure de plomb par le gaz hydrogène, on doit cependant employer une chaleur aussi faible que possible, parce que, par l'action d'une chaleur fortement élevée, il pourrait s'en volatiliser une petite quantité.

On détermine ordinairement de cette manière la quantité du métal seulement ; on peut obtenir la quantité de l'acide chlorhydrique produit, en faisant passer dans une dissolution étendue d'ammoniaque le gaz qui se dégage et en précipitant, dans la dissolution préalablement sursaturée par l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent. Mais si on ne fait pas passer très lentement le gaz hydrogène sur la combinaison, les bulles de gaz hydrogène peuvent facilement

entraîner une petite quantité de gaz chlorhydrique ou plutôt de vapeurs de chlorure d'ammonium.

On peut encore décomposer le chlorure d'argent d'une autre manière et déterminer ainsi la quantité d'argent qu'il contient. On le mélange dans un petit creuset de porcelaine avec le double de son poids de carbonate de soude, ou mieux avec le double de son poids d'un mélange de poids atomiques égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude et on calcine le tout au-dessus d'une lampe. L'argent est ainsi complètement réduit, avec dégagement de gaz acide carbonique, lors même que l'oxyde et le chlorure alcalins ne passeraient pas à l'état fondu. Lorsqu'il ne se manifeste plus d'effervescence, on laisse le creuset de porcelaine refroidir complètement et on traite par l'eau la masse calcinée; l'argent reste comme résidu insoluble à un état de très grande division; on le recueille sur un filtre; on le lave; on le calcine et on le pèse. On emploie surtout cette méthode, lorsqu'on veut analyser un poids déterminé de chlorure d'argent fondu comme celui que l'on obtient dans une analyse, parce que le chlorure d'argent fondu ne peut pas facilement être introduit dans une boule de verre sans perte. On le recouvre dans le creuset de porcelaine d'une couche de carbonate alcalin et on calcine; la quantité d'argent ainsi obtenue permet de s'assurer facilement si le chlorure d'argent fourni par l'analyse présentait ou non une composition convenable.— Dans la liqueur filtrée et séparée de l'argent réduit, on peut, après l'avoir sursaturée par l'acide nitrique, précipiter le chlore au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent.

Dans cet essai, la couverture du creuset de porcelaine dans lequel on opère la calcination peut être attaquée par la fusion avec le carbonate alcalin et l'argent réduit peut être mélangé avec une certaine quantité de la porcelaine du creuset. Mais comme on n'a pas besoin de chauffer le tout jusqu'à la fusion du carbonate et du chlorure alcalins, cela n'a lieu qu'à un degré peu considérable. Si cependant le creuset a été attaqué, on opère comme cela a été indiqué dans des cas semblables, notamment dans la réduction du plomb par la fusion avec le cyanure de potassium (page 227).

Un autre mode de décomposition est le suivant; On place dans le creuset de porcelaine sur le chlorure d'argent préalablement fondu un petit morceau de zinc pur distillé; on recouvre le tout d'une couche d'eau et on laisse reposer pendant quelque temps. Le chlorure d'argent se transforme peu à peu en argent métallique, tandis que le chlorure de zinc se dissout dans l'eau. Lorsque la réduction est complète, on peut recueillir sur un filtre l'argent réduit et le laver après avoir préalablement séparé le zinc qui n'a pas été dissous. Il est bon d'ajouter à l'eau de lavage quelques gouttes d'acide sulfurique étendu ou même de faire bouillir avec de l'acide sulfurique étendu l'argent réduit, non-seulement parce qu'il peut se former un peu de chlorure basique de zinc, mais aussi parce qu'il peut se séparer avec l'argent un peu de zinc. (La séparation du zinc vient de ce qu'il se forme un circuit de zinc et d'argent qui précipite par action galvanique un

peu de zinc du chlorure de zinc dissous.) On ne peut pas éviter entièrement que l'argent soit ainsi mélangé de zinc, même en versant immédiatement, au lieu d'eau, de l'acide sulfurique étendu sur le chlorure d'argent, bien que, en opérant ainsi, la quantité de zinc mélangé soit cependant beaucoup moindre. Lorsqu'on n'a pas l'intention de déterminer ensuite de nouveau le chlore, on peut employer l'acide chlorhydrique étendu. On lave l'argent métallique, d'abord avec de l'acide sulfurique étendu ou avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau; on le calcine ensuite et on le pèse.

Lorsqu'on n'a pas l'intention de déterminer de nouveau le chlore combiné avec le zinc, ce qui n'est positivement nécessaire que dans un petit nombre de cas, on peut, après avoir effectué la réduction au moyen du zinc métallique et après avoir séparé ce zinc, décanter la liqueur, égruger légèrement l'argent réduit au moyen d'une baguette de verre, faire bouillir cet argent d'abord avec de l'acide sulfurique étendu dans le creuset de porcelaine même, puis, après en avoir effectué le lavage avec de l'eau, le dessécher et en déterminer le poids.

La réduction du chlorure d'argent au moyen du zinc métallique ne donne jamais des résultats entièrement exacts. Même lorsqu'on laisse le zinc pendant cinq jours en contact avec le chlorure d'argent, l'argent métallique réduit contient un peu de zinc et en outre une petite quantité de chlorure d'argent qui peuvent souvent constituer ensemble plus de 1 pour 100 du chlorure d'argent employé. La quantité de zinc contenue dans l'argent est plus considérable lorsque, pour effectuer la réduction, on emploie seulement de l'eau et non un acide étendu. La quantité de chlorure d'argent contenu dans l'argent métallique est au contraire plus considérable lorsque l'eau contient de l'acide chlorhydrique que lorsque, pour la réduction, on a employé de l'eau pure.

Pour décomposer le protochlorure de mercure, on n'a besoin que de le faire digérer avec une dissolution d'hydrate de potasse pur. La liqueur filtrée et séparée du protoxyde de mercure contient le chlore à l'état de chlorure de potassium. On rend la dissolution acide au moyen de l'acide nitrique et on y ajoute une dissolution de nitrate d'argent pour précipiter le chlore à l'état de chlorure d'argent. Au moyen du protoxyde de mercure obtenu, on peut déduire de différentes manières la quantité de mercure; il vaut mieux cependant dissoudre dans l'acide nitrique ce protoxyde qui a été transformé partiellement en métal et en bioxyde de mercure, ajouter de l'acide chlorhydrique et précipiter le mercure à l'état de protochlorure de mercure au moyen de l'acide phosphoreux (page 282). — Le carbonate de potasse et le carbonate de soude peuvent aussi opérer d'une manière analogue la décomposition du protochlorure de mercure, mais un peu plus difficilement et avec l'aide de la chaleur. On les emploie cependant lorsqu'on n'a pas d'hydrate de potasse qui soit complètement exempt de chlore.

En ce qui concerne la décomposition du chlorure de plomb, on ne doit

pas l'opérer au moyen des dissolutions des carbonates alcalins neutres qui peuvent dissoudre des traces d'oxyde de plomb, mais au moyen des bicarbonates alcalins que l'on doit laisser pendant quelque temps en contact avec le chlorure à la température ordinaire. On ne doit pas arrêter trop tôt la digestion, parce que, autrement, il se séparerait du chlorure basique de plomb et non du carbonate de plomb. Après le lavage, on détermine la quantité d'oxyde de plomb (page 220) et, dans la liqueur filtrée préalablement sursaturée par l'acide nitrique, la quantité de chlore au moyen d'une dissolution d'oxyde d'argent à l'état de chlorure d'argent.

Séparation du chlore et des métaux par la décomposition des chlorures au moyen du gaz hydrogène sulfuré.

Plusieurs des combinaisons insolubles dans l'eau et dans les acides que le chlore forme avec les métaux qui sont précipités complètement de leurs dissolutions à l'état de sulfures par le gaz hydrogène sulfuré, peuvent être analysées de la manière suivante. Après avoir réduit la combinaison en poudre fine, on en mélange un poids déterminé avec de l'eau dans un flacon qui puisse être bien fermé et on fait passer au travers du mélange un courant de gaz hydrogène sulfuré en continuant jusqu'à ce que l'hydrogène sulfuré ne soit plus absorbé. Le métal se transforme ainsi en sulfure et le chlore en acide chlorhydrique qui se dissout. On recueille le sulfure sur un filtre et on ajoute à la liqueur filtrée une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer, afin de décomposer l'hydrogène sulfuré qui y est dissous. On filtre et on précipite dans la liqueur filtrée le chlorure d'argent au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent. Au moyen du sulfure obtenu et du chlorure d'argent, on peut déterminer la composition de la substance. — Il est nécessaire, dans ce cas, d'agiter le mélange lorsqu'on y a fait passer pendant quelque temps du gaz hydrogène sulfuré afin que toutes les parties de la substance pulvérisée se trouvent bien en contact avec le gaz hydrogène sulfuré. On reconnaît si le gaz n'est plus absorbé à ce que, après que l'on a agité, le mélange sent encore le gaz hydrogène sulfuré.

Séparation du chlore et des métaux par la décomposition des chlorures au moyen du sulfure d'ammonium ou du sulfure de baryum.

On peut encore analyser les chlorures insolubles dans l'eau d'une autre manière que l'on peut employer aussi pour les chlorures dont les métaux peuvent être précipités complètement de leurs dissolutions neutres à l'état de sulfures par les sulfures solubles, comme cela se présente pour le manganèse, le fer, le zinc, le cobalt, le cadmium, le plomb, l'argent, etc. Pour y arriver, on traite un poids déterminé de la combinaison à analyser par le sulfure d'ammonium ou par un autre sulfure alcalin soluble. On opère de préférence dans un flacon qui puisse être bien fermé afin que, pendant la

digestion, le tout puisse être exposé à une très faible chaleur. Après avoir séparé par filtration le sulfure qui s'est produit, on décompose avec soin par un acide étendu la liqueur filtrée qui contient du chlorure d'ammonium et l'excès de sulfure d'ammonium, puis on ajoute une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer afin de décomposer dans la liqueur tout l'hydrogène sulfuré. On filtre, puis on précipite de la liqueur le chlore à l'état de chlorure d'argent au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent et on en déduit la quantité de chlore que contenait la substance à analyser. Dans le cas où l'on désirerait, après avoir séparé le sulfure produit, séparer aussi l'excès de sulfure ajouté, on peut employer avec avantage, au lieu de sulfure d'ammonium, une dissolution de sulfure de baryum. Pour y arriver, on décompose par l'acide sulfurique étendu la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure qui s'est produit, puis on ajoute une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer.

Séparation du chlore et des métaux par la décomposition des chlorures au moyen de l'acide sulfurique.

On peut, en traitant par l'acide sulfurique la plupart des chlorures non volatils que l'on analyse à l'état solide, de la même manière qu'on l'a indiqué pour les fluorures (page 757), en chasser tout le chlore au moyen de l'acide sulfurique concentré à l'état de gaz chlorhydrique, et déduire de la quantité de sulfate obtenue la quantité du métal qui était combinée avec le chlore; la quantité du chlore s'obtient alors par la perte. — Un très grand nombre de ces chlorures ne sont décomposés par l'acide sulfurique qu'avec l'aide de la chaleur; d'autres au contraire ne peuvent pas être décomposés ainsi, et d'autres encore sont décomposés, de telle manière que la détermination de la quantité du métal qui était combinée avec le chlore ne peut pas être opérée. Le bichlorure de mercure et le protochlorure de chrome (sous la modification sous laquelle on l'obtient par sublimation) ne sont pas décomposés par l'acide sulfurique, même avec l'aide de la chaleur; le protochlorure de mercure est transformé à chaud par l'acide sulfurique en bichlorure de mercure et en sulfate de bioxyde de mercure avec dégagement d'acide sulfureux; le chlorure d'or, traité à chaud par l'acide sulfurique, donne de l'or métallique et en même temps il se dégage du chlore et du gaz chlorhydrique; le protochlorure d'étain désoxyde l'acide sulfurique. Pour les autres chlorures que l'on rencontre fréquemment, ils sont transformés par l'acide sulfurique plus ou moins facilement en sulfates avec dégagement de gaz chlorhydrique. Les chlorures qui se décomposent le plus difficilement de cette manière, sont le chlorure d'argent et les combinaisons du chlore et des autres métaux nobles qui ne sont décomposés qu'avec l'aide de la chaleur par plusieurs traitements successifs au moyen de l'acide sulfurique concentré et ne sont ainsi transformés que très incomplètement en sulfates.

Séparation des chlorures volatils et des chlorures non volatils.

Plusieurs chlorures volatils forment avec les combinaisons du chlore et des métaux dont les oxydes sont des bases fortes, des combinaisons doubles dans lesquelles on peut souvent séparer par l'action de la chaleur les chlorures volatils des chlorures non volatils. *Bonsdorff* a employé cette méthode pour analyser les combinaisons doubles que le bichlorure de mercure forme avec les autres chlorures. Il se servait pour cela d'un appareil très simple composé d'un tube de verre large de 4 centimètre et demi et long de 18 centimètres. A l'une des extrémités qui était fermée, on avait soufflé une petite boule, tandis que, près de l'autre extrémité dont l'orifice était légèrement rétréci (de manière à ne plus présenter que trois quarts de centimètre de large) et qui était légèrement étirée, on avait soufflé une seconde boule.

On opérant l'analyse d'une manière qui, à première vue, ne paraît pas pouvoir donner des résultats complètement certains, mais qui, dirigée avec soin, donne des résultats exacts et positifs. Après avoir introduit la combinaison à analyser dans l'appareil préalablement taré et en avoir déterminé le poids, on introduit dans l'orifice du tube un bouchon de liège qui ne ferme pas hermétiquement. En chauffant légèrement la boule au moyen d'une lampe, on chasse d'abord l'eau de cristallisation qui se rassemble dans la partie supérieure du tube dans laquelle la boule soufflée près de l'autre extrémité l'empêche de couler de nouveau. On enlève cette eau avec du papier buvard ou même on la chasse par volatilisation en chauffant très légèrement, ce qui ne détermine aucune sublimation de bichlorure de mercure sur la paroi intérieure du tube ou ne détermine qu'une sublimation à peine sensible. Après avoir fermé de nouveau l'orifice du tube au moyen d'un bouchon, on chauffe une seconde fois la boule pour chasser l'eau que la substance a retenue, et on la chasse complètement même de la partie supérieure. On ferme toujours l'ouverture avec un bouchon, comme on l'a fait antérieurement, puis on chauffe fortement et on chasse ainsi le bichlorure de mercure vers la partie supérieure, de manière que la plus grande partie du sublimé se rassemble encore au-dessous de la seconde boule. En pesant une seconde fois l'appareil après son refroidissement, on trouve qu'il ne s'est jamais volatilisé la plus petite quantité de sublimé. Au moyen d'un trait de lime appliqué entre la boule et la portion du tube où se trouve le sublimé, on pourrait facilement séparer les deux chlorures, puis peser chaque partie séparément. Mais comme le bichlorure de mercure pourrait retenir encore quelques milligrammes d'eau, on en opère la séparation en le desséchant au-dessus de l'acide sulfurique concentré. Si le chlorure qui reste dans la boule peut sans inconvénient être calciné au contact de l'air, on calcine la boule. Si on la pèse avant et après la calcination, on peut voir de cette manière s'il y est encore resté un peu de bichlorure de mercure.

Séparation du chlore dans les combinaisons de l'acide vanadique.

Le vanadate de plomb que l'on rencontre dans la nature peut notamment contenir une petite quantité de chlore. On a déjà indiqué page 503 comment on peut y déterminer la quantité de chlore et comment on peut y séparer l'oxyde de plomb de l'acide vanadique.

Séparation du chlore dans les combinaisons de l'acide arsénique et de l'acide phosphorique.

Dans les combinaisons de l'acide arsénique et de l'acide phosphorique que l'on rencontre dans la nature, il existe fréquemment du chlore qui ne s'y trouve du reste ordinairement qu'en très petite quantité. On dissout ces combinaisons dans l'acide nitrique étendu et on précipite de la dissolution le chlore à l'état de chlorure d'argent au moyen du nitrate d'argent. Si, après avoir précipité l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, on veut séparer les bases de l'acide phosphorique au moyen du mercure métallique et de l'acide nitrique (page 709), on ne doit pas employer un excès inutile d'acide chlorhydrique parce que cela augmenterait beaucoup la quantité du sel de mercure insoluble.

Si, parmi les bases que renferme la combinaison, il se trouve de l'oxyde de plomb, cela rend la détermination du chlore un peu plus difficile. On doit alors ajouter à la dissolution nitrique une assez grande quantité d'eau. Si on précipite le chlore au moyen d'une dissolution d'argent et si on sépare ensuite l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, il peut arriver qu'il se précipite avec le chlorure d'argent du chlorure de plomb peu soluble, surtout lorsqu'on ajoute un excès inutile d'acide chlorhydrique. Mais on peut ensuite, en lavant le chlorure d'argent avec une grande quantité d'eau et surtout avec de l'eau chaude, séparer du chlorure d'argent le chlorure de plomb qui a pu se précipiter en même temps (page 276).

Séparation du chlore dans les combinaisons du fluor.

Dans les combinaisons neutres solubles, on sépare le chlore du fluor, en précipitant le premier à l'état de chlorure d'argent au moyen du nitrate d'argent. On sépare ensuite l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique ; on sature la liqueur par le carbonate de soude et on précipite au moyen du chlorure de calcium le fluor à l'état de fluorure de calcium (page 760).

On peut aussi séparer d'abord au moyen du nitrate de chaux le fluor à l'état de fluorure de calcium et précipiter ensuite au moyen du nitrate d'argent le chlore à l'état de chlorure d'argent. Cette méthode doit être préférée à l'autre méthode, à cause de sa simplicité ; elle donne du reste des résultats très exacts.

Dans les combinaisons insolubles, la détermination du chlore et du fluor

est plus difficile. Dans la plupart des cas, on est forcé de décomposer la combinaison par la fusion avec un carbonate alcalin additionné d'acide silicique conformément à la méthode indiquée page 766. L'eau peut ensuite enlever à la masse fondue les combinaisons alcalines du fluor et du chlore et en outre le carbonate alcalin non décomposé ; l'acide silicique dissous est séparé d'une manière dont il sera question plus loin avec détail à l'article SILICIUM. Dans la liqueur filtrée, on détermine le fluor et le chlore de la manière qui vient d'être indiquée.

On rencontre dans la nature de petites quantités de combinaisons du fluor et du chlore mélangées avec de grandes quantités de phosphates et d'arséniates, notamment avec du phosphate de chaux et avec du phosphate et de l'arséniate de plomb. Après avoir dissous ces combinaisons dans l'acide nitrique, on en précipite le chlore au moyen du nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent, et, après s'être débarrassé de l'excès d'oxyde d'argent en le précipitant au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent, on sépare la chaux et le plomb à l'état de sulfate en ajoutant de l'acide sulfurique et de l'alcool. Dans la séparation de l'oxyde d'argent à l'état de chlorure, on doit, lorsqu'on se trouve en présence de l'oxyde de plomb, éviter que, avec l'oxyde d'argent, il ne se précipite en même temps du chlorure de plomb, et, de même, dans la détermination du chlore, on doit étendre beaucoup la dissolution pour éviter qu'il ne se produise une précipitation de chlorure de plomb.— Si l'on veut déterminer l'acide phosphorique, il est préférable d'évaporer au bain-marie dans une capsule de platine la dissolution nitrique d'une nouvelle quantité de la combinaison que l'on a préalablement additionnée de mercure.

Séparation du chlore dans les combinaisons du soufre.

Pour déterminer, dans des dissolutions qui contiennent en même temps des combinaisons du soufre et des combinaisons du chlore, les quantités respectives du chlore, du soufre et des métaux qui sont combinés avec ces deux substances, on peut choisir entre deux méthodes dont la meilleure est peut-être la suivante. On ajoute à la dissolution à analyser de l'ammoniaque et du nitrate d'argent ; il se précipite ainsi seulement du sulfure d'argent ; le chlorure d'argent reste dissous lorsqu'on a ajouté une quantité suffisante d'ammoniaque. On recueille le sulfure d'argent sur un filtre pesé d'avance ; on le lave ; on le dessèche à 100 degrés et on le pèse. Comme ce sulfure contient, dans la plupart des cas, plus de soufre que le sulfure d'argent ordinaire, on doit déterminer la proportion de soufre qu'il contient ; on y arrive très facilement en transformant en argent métallique par la calcination dans un courant de gaz hydrogène le sulfure d'argent préalablement desséché (page 273). On obtient alors la quantité du soufre par la perte.— Dans la liqueur séparée du sulfure d'argent, on précipite le chlore à l'état de chlorure d'argent en sursaturant par l'acide nitrique. Après avoir séparé le chlorure d'argent par filtration, on précipite au moyen de l'acide

chlorhydrique l'oxyde d'argent dissous et on détermine la quantité du métal qui était combiné avec le soufre et le chlore, de préférence en ajoutant à la dissolution une certaine quantité d'acide sulfurique, en évaporant et en pesant le métal à l'état de sulfate.

Cette méthode doit subir une légère modification lorsque le métal qui était combiné avec le soufre et le chlore, est un métal alcalino-terreux ; en effet, dans ce cas, une certaine quantité d'acide carbonique pourrait être absorbée, en sorte qu'il pourrait, par un contact prolongé, se séparer une certaine quantité d'oxyde alcalino-terreux. Dans ce cas, on précipite en même temps, dans la dissolution, le soufre et le chlore à l'état de sulfure d'argent et de chlorure d'argent au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent ; on ajoute une petite quantité d'acide nitrique ; on laisse reposer le précipité ; on le lave plusieurs fois par décantation et on le traite par l'ammoniaque pour y séparer le chlorure d'argent du sulfure d'argent. On filtre la liqueur, puis on opère comme précédemment.

On peut encore faire cette analyse de la manière suivante. Dans un volume déterminé de la dissolution, on transforme par oxydation le soufre du sulfure en acide sulfurique et on précipite ce dernier à l'état de sulfate de baryte. Après avoir étendu d'une quantité d'eau suffisante une autre portion de la dissolution, on sursature par l'acide nitrique étendu (ou même par l'acide sulfurique si le métal n'est pas un oxyde alcalino-terreux) et on décompose, sans filtrer préalablement, l'hydrogène sulfuré dissous dans la liqueur au moyen d'une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer ; on peut ensuite déterminer le chlore à l'état de chlorure d'argent.

DOSAGE DE L'ACIDE CHLORIQUE.

On effectue la détermination de l'acide chlorique, dans sa dissolution aqueuse ainsi que dans ses combinaisons, de préférence en les décomposant avec l'aide de la chaleur par un excès d'acide chlorhydrique et en déterminant par méthode volumétrique le chlore qui se dégage (page 778). Dans un degré quelconque d'oxydation du chlore, il se dégage, par la décomposition au moyen de l'acide chlorhydrique (surtout lorsque la combinaison est décomposable par l'acide chlorhydrique) un équivalent de chlore de plus que le nombre d'atomes d'oxygène du degré d'oxydation. Comme un atome d'acide chlorique contient 5 atomes d'oxygène, il se produit, par la décomposition au moyen de l'acide chlorhydrique 6 équivalents de chlore libre qui peuvent mettre en liberté 6 équivalents d'iode d'une dissolution d'iodure de potassium.

Pour déterminer dans une dissolution la quantité d'acide chlorique libre, on le transforme en acide chlorhydrique et on le détermine à l'état de chlorure d'argent. La transformation s'opère, soit au moyen d'une dissolution d'acide sulfureux, soit au moyen de l'hydrogène sulfuré dont on doit ajouter un excès. Si, pour opérer la transformation, on a employé de l'acide sulfureux, on sépare, après avoir laissé reposer la liqueur pendant quelque

temps, l'excès d'acide sulfureux en ajoutant une petite quantité d'une dissolution de bichromate de potasse, puis on ajoute de l'acide nitrique et du nitrate d'argent. Si, pour effectuer cette transformation, on a employé l'hydrogène sulfuré, on en sépare l'excès au moyen d'une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer, puis on précipite le chlore au moyen du nitrate d'argent.

Les combinaisons de l'acide chlorique avec les bases fortes peuvent être transformées par la calcination en chlorures sans qu'il se produise aucun dégagement de chlore; dans cette réaction, il se produit un dégagement d'oxygène. Cela ne s'applique cependant surtout qu'aux combinaisons que l'acide chlorique forme avec les oxydes alcalins, les oxydes alcalino-terreux et l'oxyde d'argent. Si le chlorate ne contient pas d'eau de cristallisation, on peut facilement déduire, par le calcul, sa composition de la quantité du chlorure obtenu.

On doit cependant observer ici que, dans la calcination de ces combinaisons, l'oxygène qui se dégage, se trouve mélangé avec une poudre fine qu'il entraîne avec lui. Cette poudre est formée de particules du sel qui sont soulevées par le gaz qui se dégage, et qui, par suite de leur ténuité, ne peuvent plus retomber. Elles ne sont du reste pas formées seulement de chlorure, mais aussi de chlorate non décomposé. Ce phénomène se présente surtout dans la fusion du chlorate de potasse. Il se produit, dans ce cas, une perte de chlorure que l'on ne peut éviter, d'après *Murignac*, qu'en faisant passer le gaz oxygène qui se dégage dans un tube qui est rétréci en une place devant laquelle on a déposé de l'asbeste pur préalablement calciné, au travers duquel on fait passer le gaz.

SÉPARATION DES CHLORATES ET DES CHLORURES.

Comme il se produit en même temps des chlorates et des chlorures dans la préparation des chlorates (par l'action du chlore sur les bases fortes), ce mode de séparation présente un certain degré d'importance.

Si les deux combinaisons sont solubles dans l'eau, on peut facilement déterminer la quantité de chlorure en ajoutant à la dissolution une quantité convenable de nitrate d'argent qui ne précipite que le chlore du chlorure à l'état de chlorure d'argent. En évaporant ensuite jusqu'à siccité une autre portion de la dissolution, en calcinant la masse desséchée, en la dissolvant et en ajoutant du nitrate d'argent à cette dissolution, on peut déduire du chlorure d'argent précipité la quantité totale du chlore, tant celle qui était à l'état de chlorure que celle qui était à l'état de chlorate.

Cette méthode ne peut cependant être employée que lorsque le chlorate contient une base très énergique, de telle manière que ce chlorate se transforme complètement en oxygène et en chlorure par la calcination. On ne peut pas l'employer lorsque la dissolution contient encore du chlore libre ou bien un hypochlorite, comme cela se présente souvent lorsqu'on traite une base forte par le gaz chlore.

Pour séparer des chlorates la plupart des chlorures, *Chenevix* a proposé il y a déjà très longtemps une méthode parfaitement convenable. Les chlorures dont les oxydes forment avec l'acide phosphorique ordinaire des combinaisons insolubles, et par conséquent les oxydes alcalino-terreux et la plupart des oxydes métalliques proprement dits, peuvent être complètement précipités par le traitement au moyen du phosphate ordinaire d'argent récemment précipité, puis lavé ; en effet il se produit du chlorure d'argent et du phosphate d'oxyde métallique qui peuvent être séparés par filtration avec l'excès de phosphate d'argent, tandis que le chlorate reste dissous. On accélère la séparation du chlorure en chauffant la dissolution avec le phosphate d'argent et en faisant bouillir légèrement le tout. *Chenevix* a notamment séparé de cette manière le chlorure de baryum du chlorate de baryte. Si l'on additionne le tout d'une petite quantité d'acide acétique, la décomposition du phosphate d'argent est assurément plus rapide ; mais, par l'évaporation, le chlorate fait explosion avec beaucoup de force, ainsi que l'a observé *Vauquelin* ; on doit, par cette raison, éviter l'addition de l'acide acétique et de toute autre substance organique.

Toutefois il est très avantageux d'employer, au lieu de phosphate d'argent, du carbonate d'argent, conformément à ce qui a été indiqué page 782 ; l'emploi du carbonate d'argent présente en outre de l'avantage en ce que, dans les combinaisons que les oxydes forment avec l'acide carbonique, la détermination quantitative de ces oxydes est bien plus facile que dans les combinaisons qu'ils forment avec l'acide phosphorique. On pourrait séparer de cette manière les chlorates alcalino-terreux et le chlorate de magnésie des chlorures correspondants, mais non les autres chlorates, parce que leurs oxydes sont précipités en partie ou en totalité par l'oxyde d'argent.

DOSAGE DE L'ACIDE PERCHLORIQUE.

L'acide perchlorique ne peut pas, comme l'acide chlorique, être déterminé par méthode volumétrique, parce qu'il ne peut pas, comme ce dernier, être décomposé par l'acide chlorhydrique. On le détermine très bien par différence ou bien en transformant le perchlorate en chlorure. On détermine l'acide perchlorique par différence en décomposant la combinaison par l'acide nitrique concentré ou mieux par l'acide sulfurique concentré. Par l'action de la chaleur, l'acide perchlorique, qui est du reste décomposé partiellement, est chassé, et on obtient la base à l'état de combinaison avec l'acide sulfurique. — Beaucoup de perchlorates, notamment ceux dans la composition desquels il entre des bases fortes, sont décomposés par la fusion en oxygène et en chlorures comme les chlorates analogues ; cependant ils ont besoin, pour cela, d'être soumis à une température plus élevée que ces derniers. De la quantité du chlorure, on déduit celle du perchlorate. A cette détermination, on peut joindre celle du volume de l'oxygène qui se dégage.

Dans un très grand nombre de perchlorates, on peut aussi déterminer la quantité d'acide perchlorique en ajoutant à la dissolution concentrée de ces perchlorates un excès d'acétate de potasse, puis de l'alcool. Il se sépare du perchlorate de potasse qui est insoluble dans l'alcool concentré, tandis que la plupart des acétates s'y dissolvent. Après avoir lavé le perchlorate de potasse avec de l'alcool et l'avoir desséché à 100 degrés, on en déduit par le calcul la quantité d'acide perchlorique. Cette méthode n'a cependant pas encore été vérifiée par l'expérience.

DOSAGE DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX.

Comme les hypochlorites purs sont difficiles à préparer, on les rencontre rarement dans des expériences analytiques. On peut, dans ces hypochlorites, effectuer la détermination de l'acide hypochloreux par méthode volumétrique en les décomposant par l'acide chlorhydrique et en faisant passer dans une dissolution d'iodure de potassium le chlore qui se dégage.

D'un atome d'acide hypochloreux ou d'hypochlorite, il se dégage deux équivalents de chlore qui mettent en liberté deux équivalents d'iode d'une dissolution d'iodure de potassium.

Une analyse qui est plus importante, surtout au point de vue technique, est l'analyse des mélanges des hypochlorites avec les chlorures correspondants. Des analyses qui sont surtout importantes, sont celles du mélange d'hypochlorite de chaux, de chlorure de calcium et d'hydrate de chaux que l'on désigne sous le nom de chlorure de chaux, et celles des combinaisons d'hypochlorite de potasse et de soude et des chlorures correspondants, combinaisons que l'on ne connaît presque qu'à l'état de dissolution.

Dans l'analyse du chlorure de chaux, on ne doit pas oublier que l'on désire seulement connaître la quantité du chlore actif de la substance qui détermine le blanchiment, du chlore qui s'en dégage à la température ordinaire par l'action des acides étendus. Fréquemment, le chlorure de chaux contient aussi du chlorate de chaux qui, même par l'action de l'acide chlorhydrique étendu, ne dégage pas de chlore à la température ordinaire. Le chlore qui se produit par la décomposition du chlorate ne doit donc pas être compté dans la quantité de chlore servant au blanchiment.

Lorsque, par suite, on chasse au moyen de l'acide chlorhydrique avec l'aide de la chaleur le chlore d'un chlorure de chaux qui contient un peu de chlorate de chaux et lorsqu'on détermine ce chlore au moyen d'une dissolution d'iodure de potassium, on obtient une quantité trop grande de chlore. Il en est de même lorsqu'on analyse le chlorure de chaux d'une manière analogue au peroxyde de manganèse au moyen du cuivre métallique et de l'acide chlorhydrique par la méthode de *Fuchs* et de *Fikentscher* (page 117).

Pour opérer l'analyse, on broie environ 40 grammes du chlorure de

chaux à essayer avec une petite quantité d'eau dans un mortier de manière à en faire une bouillie uniforme ; on ajoute peu à peu une quantité plus grande d'eau ; on introduit la liqueur laiteuse dans un vase d'une contenance d'un litre ; on lave le mortier avec de l'eau et on étend la liqueur jusqu'à ce qu'il y en ait un litre.

On introduit une quantité déterminée de cette liqueur dans un verre ; on ajoute une dissolution d'iodure de potassium, on étend d'eau et on sursature le tout à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique étendu. De cette manière, le chlore de l'acide hypochloreux passe seul à l'état de liberté et met lui-même en liberté une quantité équivalente d'iode.

On emploie cependant ordinairement une quantité de chlorure de chaux plus petite ; on la met en suspension dans une petite quantité d'eau et on la porte dans la dissolution d'iodure de potassium.

Cette méthode volumétrique pour déterminer dans le chlorure de chaux la quantité de chlore qui peut servir comme agent de décoloration, est une des plus simples et peut conduire rapidement au résultat ; nous en sommes redevables à *Bunsen*.

La méthode de *Gay-Lussac* s'appuie sur ce qu'un atome d'acide arsénieux est transformé en acide arsénique et en acide chlorhydrique par deux équivalents de chlore en présence de l'eau. On dissout une quantité déterminée d'acide arsénieux dans une dissolution d'hydrate de potasse ; on étend d'eau la dissolution ; on la sursature par l'acide chlorhydrique ; on la colore au moyen d'une goutte de dissolution de sulfate d'indigo et on verse goutte à goutte la dissolution d'une quantité déterminée de chlorure de chaux jusqu'à ce que la liqueur bleue se décolore. Le chlorure de chaux employé contenait deux équivalents de chlore pour chaque atome d'acide arsénieux transformé en acide arsénique.

Cette méthode a été modifiée par *Penot*. Ce chimiste emploie une dissolution d'acide arsénieux dans du carbonate de soude dont la proportion d'acide arsénieux est connue. Il fait couler cette dissolution dans une quantité déterminée de dissolution de chlorure de chaux, en agitant continuellement jusqu'à ce qu'une goutte de la dissolution de chlorure de chaux ne bleuisse plus le papier imprégné d'amidon et d'iodure de potassium.

Une méthode très simple et très convenable est celle qui a été proposée par *Otto*. Elle s'appuie sur ce qu'un équivalent de chlore décolorant dans le chlorure de chaux, peut transformer deux atomes de sulfate de protoxyde de fer en un atome de sulfate de sesquioxyde de fer. On emploie dans ces expériences un sulfate de protoxyde de fer préparé en dissolvant dans l'acide sulfurique étendu du fer exempt de rouille et en ajoutant à la liqueur filtrée de l'alcool tant qu'il se forme un précipité. On recueille ce précipité et on le lave avec de l'alcool. Préparé de cette manière, le sulfate de protoxyde de fer peut être conservé plus longtemps sans s'oxyder au contact de l'air. On pourrait, au lieu de sulfate de protoxyde de fer, employer le sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque.

Lorsqu'on veut opérer l'analyse de cette manière, on dissout une quantité déterminée du sel dans environ 25 parties d'eau et on rend la dissolution acide en y ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique étendu. On verse goutte à goutte dans la dissolution la dissolution laiteuse d'un poids déterminé de chlorure de chaux dont la proportion de chlore est plus grande que cela n'est nécessaire pour transformer en sesquioxyde de fer tout le protoxyde de fer (environ 39 parties de sulfate de protoxyde de fer pour 50 parties du chlorure de chaux à analyser), en ayant soin d'agiter continuellement, et on continue à en ajouter jusqu'à ce que le protoxyde de fer soit complètement transformé en sesquioxyde. On peut facilement déterminer au moyen du ferricyanure de potassium le moment où le protoxyde de fer est entièrement transformé en sesquioxyde. On touche avec une baguette de verre que l'on a plongée dans une dissolution de ferricyanure de potassium, une plaque de verre ou mieux de porcelaine. Après chaque addition de la liqueur qui contient le chlorure de chaux, à la dissolution de protoxyde de fer, on agite bien, puis on prend avec une baguette de verre une goutte de la liqueur que l'on met en contact avec la goutte de dissolution de ferricyanure de potassium qui se trouve sur la plaque de verre ou de porcelaine. Aussi longtemps qu'il se produit une coloration bleue, on doit continuer à ajouter de la dissolution de chlorure de chaux. Mais aussitôt que, par l'addition d'une nouvelle goutte, il se produit, au lieu d'une coloration bleue, une coloration brune, cela indique que le protoxyde de fer est complètement transformé en sesquioxyde de fer. Après chaque addition de la dissolution de chlorure de chaux à la dissolution acide de protoxyde de fer, il se fait sentir une très faible odeur de chlore. Si, en agitant, cette odeur disparaît rapidement, on ne doit pas craindre de verser de nouveau du chlorure de chaux; il n'est même pas nécessaire de faire l'essai au moyen du ferricyanure de potassium; mais dès que cette odeur ne disparaît plus que lentement, on ne doit plus verser le chlorure de chaux qu'avec précaution.

LIII. — BROME.

DOSAGE DU BROME.

Dans ses combinaisons avec les métaux et avec l'hydrogène, le brome peut être déterminé au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent tout à fait de la même manière que le chlore (page 780). On dissout dans l'eau la combinaison du brome et on traite la dissolution comme celle de la combinaison correspondante du chlore; le bromure d'argent obtenu se sépare de la même manière que le chlorure d'argent; on le dessèche, puis on le détermine de la même manière que le chlorure d'argent. On peut, ou bien

dessécher le bromure d'argent à 100 degrés, ou bien le faire fondre dans un creuset de porcelaine à une température peu élevée. En ce qui concerne un point particulier seulement, on doit apporter, dans la précipitation du brome de ses combinaisons solubles à l'état de chlorure d'argent, une légère modification au mode d'opérer. Lorsqu'on précipite le chlore de la dissolution d'un chlorure au moyen du nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent, on est dans l'habitude d'ajouter préalablement une petite quantité d'acide nitrique à la dissolution. Cette addition ne présente aucun inconvénient; en effet, même dans les dissolutions un peu concentrées des chlorures, l'acide nitrique ne peut déterminer aucune séparation de chlore libre, du moins à la température ordinaire. Dans les dissolutions des combinaisons du brome au contraire, le brome est mis en liberté, et, même lorsque la dissolution est étendue, elle prend, par l'addition de l'acide nitrique, surtout lorsqu'on chauffe, une coloration jaune qui provient de ce qu'une certaine quantité de brome est mise en liberté. Pour opérer la précipitation du brome à l'état de bromure d'argent, on doit donc ajouter d'abord à la dissolution incolore du bromure une quantité suffisante de nitrate d'argent et additionner ensuite le tout d'acide nitrique; en effet, cet acide n'exerce aucune action sur le bromure d'argent. — Si l'on a été forcé d'ajouter à la dissolution du bromure de l'acide nitrique avant d'y verser la dissolution de nitrate d'argent, on doit transformer de nouveau le brome libre en acide bromhydrique au moyen d'une goutte d'une dissolution d'acide sulfureux; mais on doit autant que possible éviter d'en ajouter un excès.

Si, en même temps qu'il existe des bromures dans une dissolution, il s'y trouve également des carbonates, on ne doit également sursaturer la dissolution par l'acide nitrique qu'après avoir ajouté la dissolution de nitrate d'argent. Lorsque cependant la dissolution est très étendue et lorsqu'on ne chauffe pas, c'est à peine si, même en ajoutant d'abord de l'acide nitrique, on doit craindre qu'une petite quantité de brome devienne libre.

Dans les bromures volatils, on peut également déterminer le brome de la même manière que l'on détermine le chlore dans les combinaisons correspondantes du chlore (page 784). Les bromures volatils sont moins volatils que les chlorures correspondants. Dans les combinaisons insolubles du brome, on sépare aussi le brome de la même manière que l'on sépare le chlore des combinaisons insolubles du chlore (page 801). Le bromure d'argent insoluble peut être décomposé comme le chlorure d'argent par le gaz hydrogène, par la fusion avec un carbonate alcalin et par le zinc métallique. La séparation des bromures volatils et des bromures non volatils s'effectue également comme celle des chlorures correspondants (page 807).

Les bromures comme les chlorures peuvent être décomposés par l'acide sulfurique, et de la quantité de sulfate obtenue on peut déduire par le calcul la quantité de brome qui existait dans la combinaison (page 806).

Mais comme, dans la décomposition des bromures au moyen de l'acide

sulfurique, il se dégage du gaz bromhydrique, de l'acide sulfureux et du brome, on ne doit pas opérer la décomposition dans un creuset de platine, mais on doit l'opérer dans une capsule ou dans un creuset de porcelaine. Quelques bromures, comme le bibromure de mercure, ne sont cependant pas décomposés par l'acide sulfurique.

Par les méthodes que nous avons indiquées précédemment pour effectuer la séparation du chlore et des autres substances, on peut aussi séparer le brome de ces substances. Les combinaisons de quelques métaux dans lesquelles il entre en même temps du brome et du soufre, peuvent aussi être analysées de la même manière que les combinaisons analogues de ces métaux dans lesquelles il entre en même temps du chlore et du soufre (page 809). On doit seulement faire observer que, si l'on veut séparer, au moyen du nitrate d'argent et de l'ammoniaque, le brome des combinaisons du soufre, on doit tenir compte de ce que le bromure d'argent est bien moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure d'argent.

On peut très bien précipiter le brome contenu dans une dissolution au moyen du nitrate de protoxyde de palladium à l'état de bromure de palladium. Mais si l'on employait ce mode de précipitation pour opérer la détermination du brome, on n'obtiendrait pas des résultats exacts parce que le bromure de palladium n'est pas entièrement insoluble. On obtient toujours une quantité de brome inférieure de quelques centièmes à celle que l'on devrait réellement obtenir. Si l'on cherche ensuite à précipiter de la dissolution le reste du bromure de palladium au moyen de l'alcool, il ne se précipite d'abord rien, mais, au bout de quelque temps, il apparaît un précipité noir de palladium réduit. — Une dissolution de chlorure de palladium ne précipite pas le brome de ses dissolutions; en effet, lorsqu'il se trouve un chlorure quelconque dans une dissolution, la précipitation du bromure de palladium n'a pas lieu.

Lorsqu'on veut déterminer la quantité de brome libre, on opère de la même manière que pour le chlore libre (page 777). Soit que le chlore se trouve à l'état pur, ou mélangé à l'eau ou dissous dans l'eau, on le traite avec précaution par un excès d'ammoniaque par l'action duquel tout le brome se transforme en bromure d'ammonium avec dégagement de gaz nitrogène. Comme l'action est très énergique, il pourrait arriver, si l'on n'opérait pas avec précaution, qu'il se dégageât quelques vapeurs de bromure d'ammonium. Après avoir étendu d'une quantité d'eau convenable la dissolution, on y ajoute une dissolution de nitrate d'argent et on sursature ensuite par l'acide nitrique. Par les motifs indiqués précédemment, on ne doit pas sursaturer la dissolution par l'acide nitrique avant d'ajouter le sel d'argent.

On peut déterminer par méthode volumétrique le brome libre de la même manière que le chlore libre (page 778). On le dissout dans l'eau; on traite la dissolution par un excès de dissolution d'arsénite de soude. Pour déterminer le poids du brome pur, on l'introduit dans une boule de verre conformément à ce qui a été indiqué pour les chlorures volatils (page 785); on introduit la boule dans une quantité déterminée de dis-

solution d'arsénite de soude et on brise la boule au moyen d'une baguette de verre. On détermine l'excès d'acide arsénieux au moyen d'une dissolution d'iode. — Toutefois cette méthode n'est employée que rarement, parce que la présence d'une petite quantité de chlore et d'iode dans le brome pourrait rendre cette détermination tout à fait incertaine.

Figuer a indiqué pour la détermination du brome une méthode volumétrique qui se base sur ce que, lorsqu'on ajoute de l'eau de chlore à la dissolution d'un bromure, le brome de ce bromure devient libre et la liqueur se colore en jaune. Si l'on chauffe alors cette liqueur, le brome libre en est chassé et la liqueur est complètement décolorée. Une nouvelle quantité d'eau de chlore produit alors une nouvelle coloration jaune et ce phénomène se renouvelle toujours de nouveau jusqu'à ce que tout le brome soit chassé; lorsqu'il en est ainsi, la liqueur refroidie reste incolore, bien qu'on y ajoute de l'eau de chlore, en sorte que l'on peut facilement reconnaître ainsi que l'opération est terminée.

L'eau de chlore que l'on veut employer, doit être essayée immédiatement avant que l'on en fasse usage. Dans ce but, on en remplit un tube gradué que l'on a entouré de papier noir et que l'on ferme au moyen d'un bouchon qui y entre librement. On verse peu à peu une certaine quantité de cette eau de chlore dans un ballon qui contient la dissolution aqueuse d'une quantité déterminée de bromure de potassium que l'on a rendue acide en y ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Après avoir fait chauffer le ballon de manière à opérer la décoloration de la liqueur, on la laisse refroidir pendant quelques minutes avant d'y ajouter une nouvelle quantité d'eau de chlore. On trouve de cette manière la quantité approximative d'eau de chlore qui correspond à une certaine quantité de brome; par un second essai, on peut déterminer avec certitude la quantité de chlore qui correspond à cette quantité de brome.

Lorsqu'on veut déterminer par ce procédé la petite quantité de brome qui se trouve dans une eau minérale, on doit d'abord la concentrer par évaporation. Si, en même temps que la combinaison du brome, il se trouve des sels de fer et des sels de manganèse dans la dissolution, on fait bien d'évaporer jusqu'à siccité et de traiter le résidu par l'eau.

SÉPARATION DU BROME ET DU CHLORE.

Ainsi que cela résulte de ce que nous venons d'indiquer, il est très facile de déterminer avec une grande exactitude le brome dans ses combinaisons lorsqu'elles sont pures et lorsqu'elles ne se trouvent pas en présence d'autres combinaisons. Mais cette détermination du brome présente bien moins d'intérêt que la détermination de la même substance lorsqu'elle se trouve en présence de combinaisons du chlore, ce qui arrive presque toujours.

Le chlore et le brome, ainsi que les combinaisons correspondantes de ces deux substances présentent une très grande analogie et on ne connaît

aucune méthode directe qui permette de les séparer exactement; leur détermination doit être opérée dans la plupart des cas par voie indirecte.

Une bonne méthode de détermination du brome, lorsqu'il fait partie d'une combinaison qui se trouve en présence d'une combinaison du chlore, est la suivante : On précipite en même temps de la dissolution, avec les précautions convenables, le chlore et le brome à l'état de chlorure d'argent et de bromure d'argent au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent. Après avoir desséché le précipité, on en opère la fusion de la manière connue (page 270), puis on en détermine le poids. On enlève du creuset de porcelaine une quantité du culot fondu aussi grande qu'on le peut en chauffant légèrement le creuset, ce qui détermine la fusion du culot dans la partie qui touche aux parois du creuset et permet d'enlever la plus grande partie du culot au moyen d'une baguette de verre. On peut ensuite diviser au moyen d'un couteau bien affilé le culot en petits fragments dont on place un poids déterminé dans une boule de verre dans laquelle on fait passer du gaz chlore bien sec, en ayant soin de la chauffer en même temps. Il est également bon de recueillir sur un filtre pesé d'avance le mélange de chlorure d'argent et de bromure d'argent, de le dessécher à 100 degrés, puis d'en introduire, après l'avoir pesé, un poids déterminé dans une boule de verre pour le traiter par le gaz chlore de la même manière. Par l'action du gaz chlore, le brome est chassé et tout l'argent passe à l'état de chlorure d'argent qui pèse moins que le mélange de chlorure et de bromure d'argent. On se sert, pour cette opération, de l'appareil représenté page 296. La différence de poids entre le mélange de chlorure et de bromure d'argent et le chlorure d'argent pur qui s'est produit par l'action du chlore doit être multipliée par 1,796 pour donner la quantité de brome qui a été expulsée du mélange de chlorure et de bromure d'argent par l'action du gaz chlore. Le calcul s'appuie sur ce que la quantité de brome expulsée par le chlore est à cette différence de poids comme le poids atomique du brome est à la différence des poids atomiques du brome et du chlore. La quantité du chlore est représentée de même par la différence entre la quantité de brome trouvée et la somme des quantités de chlore et de brome que l'on obtient en retranchant du mélange de chlorure d'argent et de bromure d'argent la quantité d'argent contenue dans le chlorure d'argent obtenu en dernier lieu qui est précisément aussi la quantité d'argent contenue dans le mélange.

On doit avoir soin de ne pas faire passer pendant trop peu de temps le gaz chlore sur le mélange maintenu chaud, afin que le bromure d'argent soit complètement transformé en chlorure d'argent. Lorsque l'opération est terminée, on doit laisser refroidir entièrement l'appareil, puis remplacer, avant de peser, par de l'air atmosphérique bien sec le gaz chlore contenu dans la boule et répéter encore une fois toute l'opération pour voir si l'on obtient bien le même poids. Il est également nécessaire de chauffer le mélange avec le gaz chlore dans une boule de verre et non dans un creuset de porcelaine, comme dans l'appareil qui est représenté

page 178, parce que, de cette dernière manière, la transformation du bromure d'argent en chlorure d'argent s'opère beaucoup plus difficilement.

Il se dégage, dans cette opération, avec l'excès de gaz chlore, des vapeurs de brome ou plutôt de chlorure de brome que l'on peut observer nettement lorsqu'elles ne sont pas en quantité trop peu considérable.

On peut aussi réduire au moyen du gaz hydrogène à l'état d'argent métallique le mélange de chlorure et de bromure d'argent placé dans un creuset en se servant d'un appareil semblable à celui représenté page 178, ou mieux dans une boule de verre en se servant d'un appareil semblable à celui représenté page 570. On peut aussi transformer en argent métallique le mélange de chlorure et de bromure d'argent que l'on a préalablement fondu dans un creuset de porcelaine, en y ajoutant dans le creuset même dans lequel la fusion a eu lieu un petit morceau de zinc distillé ou de fer pur. Au bout de vingt-quatre heures, la réduction est opérée. On rend alors la liqueur acide en y ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique étendu. L'argent réduit se détache complètement des parois du creuset; on le fait bouillir, d'abord avec de l'acide sulfurique étendu, puis avec de l'eau pure; on le calcine et on le pèse. On détermine ensuite par le calcul la quantité de chlore qui est nécessaire pour transformer cet argent en chlorure d'argent, on prend la différence entre le résultat ainsi obtenu et le mélange de chlorure et de bromure d'argent et on continue le calcul comme on l'a indiqué précédemment. Mais comme l'argent ne peut pas, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, page 804, être séparé du chlorure d'argent avec une très grande exactitude au moyen du zinc, on doit conseiller d'opérer de préférence la réduction au moyen du gaz hydrogène.

Dans tous les cas, on peut, après avoir transformé au moyen du gaz chlore le mélange de bromure et de chlorure d'argent en chlorure d'argent et avoir pesé le chlorure d'argent obtenu, transformer en argent métallique le chlorure d'argent obtenu et déduire de nouveau du résultat par le calcul la quantité de brome et de chlore; on possède ainsi un moyen de contrôler le résultat obtenu. Après avoir traité le mélange des sels d'argent par le gaz chlore, on remplace, pour effectuer la réduction, l'appareil à chlore de la figure 296 par un appareil à gaz hydrogène.

On a proposé aussi d'effectuer la séparation du chlore et du brome en s'appuyant sur ce fait que le chlorure de baryum est insoluble dans l'alcool absolu, tandis que le bromure de baryum y est soluble. Pour cela, on doit précipiter ensemble le chlore et le brome au moyen du nitrate d'argent à l'état de chlorure et de bromure d'argent, laver le précipité, le réduire au moyen du zinc métallique en ayant soin d'ajouter une petite quantité d'acide sulfurique étendu, filtrer pour séparer l'argent métallique et précipiter par un excès d'eau de baryte la liqueur filtrée, ce qui détermine une séparation de sulfate de baryte et d'oxyde de zinc. Si on évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée et si on traite la masse desséchée par l'alcool absolu, le bromure de baryum se dissout et le chlorure de baryum

reste insoluble. — Cette méthode fournit des résultats qui ne sont pas exacts et la séparation des deux sels au moyen de l'alcool peut à peine être considérée comme donnant des résultats approximatifs.

Berzelius a indiqué une autre méthode pour séparer le chlore du brome et déterminer directement ce dernier. Si, dans la combinaison à analyser, le chlore et le brome se trouvent en combinaison avec des métaux ou avec de l'hydrogène, il est nécessaire de les en séparer et de les faire passer à l'état de liberté. Dans ce but, on mélange la combinaison avec du peroxyde de manganèse pulvérisé et on introduit le tout dans une petite cornue tubulée à laquelle on a adapté un récipient qui contient une petite quantité d'eau. On verse dans la cornue un excès d'acide sulfurique que l'on a préalablement étendu d'une quantité d'eau égale au cinquième de son poids. On chauffe ensuite la cornue. Le chlorure de brome dans lequel une de ses parties constituantes prédomine plus ou moins, se condense dans le récipient que l'on a soin de bien refroidir et se dissout dans l'eau contenue dans ce récipient. La disparition des vapeurs rougeâtres indique que l'opération est terminée. On sature complètement de gaz chlore la dissolution de brome contenant du chlore et on ajoute une quantité d'hydrate de potasse assez grande pour que la liqueur devienne incolore. Il se produit ainsi du chlorure de potassium et en outre du chlorate et du bromate de potasse. On traite alors la dissolution par le nitrate d'argent qui détermine une précipitation de chlorure d'argent et de bromate d'argent. On lave le précipité et on le fait macérer, dans un flacon bouché, avec de l'eau de baryte qui détermine la transformation du bromate d'argent en bromate de baryte sans effectuer la décomposition du chlorure d'argent. Après avoir séparé l'excès de baryte au moyen de l'acide carbonique, on obtient par l'évaporation de la liqueur filtrée du bromate de baryte cristallisé que l'on peut, afin d'être plus sûr qu'il soit exempt de toute trace de chlorure de baryum, laver avec un peu d'alcool ordinaire; on transforme ensuite par la calcination le bromate de baryte en bromure de baryum.

Cette méthode est plus compliquée que celle que nous avons indiquée d'abord et donne des résultats qui ne sont pas exacts, ce qui tient surtout à ce que l'acide bromique ne peut pas être complètement séparé à l'état de bromate d'argent.

Aucune de ces méthodes, et la première encore bien moins que les autres, ne donne du reste le moyen de déterminer avec certitude des quantités très petites de combinaisons du brome lorsqu'elles se trouvent en présence de quantités très considérables de combinaisons du chlore. C'est cependant le cas qui se présente le plus fréquemment; en effet on n'a trouvé le brome que dans les eaux minérales et dans les eaux mères des salines dans lesquelles il s'en trouve dans la plupart des cas une quantité excessivement petite en présence de grandes quantités de combinaisons du chlore.

Si l'on peut disposer d'une très grande quantité d'une eau minérale ou

d'une eau salée de cette espèce, ainsi que cela se présente en effet dans la plupart des cas, on peut en opérer la concentration afin d'obtenir ainsi une liqueur dans laquelle la proportion de brome soit assez grande pour pouvoir le déterminer avec plus de certitude, ainsi que cela a été trouvé par *Fehling*. On ajoute à un volume ou à un poids déterminé de l'eau minérale à analyser une petite quantité seulement de dissolution de nitrate d'argent. Ce précipité contient la totalité du brome dont la précipitation ne peut être tout à fait certaine que lorsqu'une certaine quantité du chlore a déjà été précipitée à l'état de chlorure d'argent. On agite avec soin le tout; on recueille le précipité sur un filtre; on en détermine le poids et on en traite une certaine quantité par le gaz chlore de la manière qui vient d'être indiquée; on déduit ensuite du résultat par le calcul les quantités respectives de brome et de chlore contenues dans la totalité du précipité. — On précipite ensuite au moyen d'un excès de nitrate d'argent tout le chlore à l'état de chlorure d'argent. Ce dernier est entièrement exempt de bromure d'argent, lorsque, surtout, la quantité de brome contenue dans l'eau à analyser est peu considérable par rapport à celle du chlore. On peut admettre que lorsque les mélanges de chlore et de brome contiennent $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{10000}$, $\frac{2}{100000}$, et $\frac{1}{100000}$ de ce dernier, on n'a besoin d'employer pour la première précipitation que $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{30}$ et $\frac{1}{60}$ à peu près de la quantité de nitrate d'argent qui est nécessaire pour la précipitation totale.

Cette précipitation d'une première quantité de chlorure d'argent simultanément avec la quantité totale du brome doit être opérée à la température ordinaire. Après avoir bien agité, on laisse reposer le tout pendant quelque temps jusqu'à ce que le précipité se soit complètement séparé et jusqu'à ce que la liqueur qui le surnage ne soit plus du tout opaline. On traite du reste de la manière ordinaire la dernière portion du chlorure d'argent et on ne filtre pas avant que le tout ait été préalablement chauffé.

Marchand a apporté à cette méthode une légère modification qui consiste à concentrer encore plus la quantité du brome en réduisant au moyen du zinc métallique une quantité déterminée du chlorure d'argent qui s'est précipité d'abord avec la totalité du brome. On précipite par le carbonate de soude la dissolution de chlorure et de bromure de zinc; on évapore jusqu'à siccité la dissolution filtrée et on traite le résidu de la dessiccation par l'alcool anhydre qui dissout tout le bromure de sodium et ne dissout qu'une petite quantité de chlorure de sodium. On évapore la dissolution alcoolique; on dissout le résidu dans l'eau et on traite la dissolution par le nitrate d'argent. On pèse le précipité obtenu et on en traite une portion par le gaz chlore de la manière indiquée.

On peut du reste employer immédiatement une méthode analogue de concentration du brome. Veut-on notamment, dans un mélange salin qui est presque entièrement formé de chlorure de sodium et qui ne contient qu'une trace d'un bromure, concentrer le brome qui s'y trouve, on en traite immédiatement une quantité considérable par l'alcool anhydre ou

par l'alcool très concentré; on évapore pour séparer l'alcool de la dissolution filtrée; on dissout le résidu dans l'eau et on traite de la manière indiquée par le nitrate d'argent la dissolution dans laquelle la totalité du brome est concentrée.

Si, dans une eau salée ou dans une eau mère de salines, on veut déterminer la proportion de brome, on doit l'évaporer jusqu'à siccité. Mais comme certains chlorures et certains bromures que l'on peut rencontrer dans une eau salée, et par exemple le chlorure de magnésium et le bromure de magnésium, peuvent, par l'évaporation jusqu'à siccité, perdre du chlore et du brome à l'état d'acide chlorhydrique et d'acide bromhydrique, on ajoute à la liqueur un poids déterminé de carbonate de soude, et sans séparer par filtration le précipité qui s'est produit, on évapore le tout au bain-marie jusqu'à siccité. On traite ensuite le résidu de la dessiccation par l'alcool de la manière indiquée.

En ce qui concerne la détermination volumétrique d'un mélange de combinaisons du chlore et du brome, on peut l'opérer en déterminant dans une portion de la dissolution du mélange la quantité de brome par méthode volumétrique au moyen du gaz chlore de la manière qui a été indiquée page 818. On détermine ensuite dans une autre portion de la liqueur la quantité d'argent qui est nécessaire pour la précipitation du chlore et du brome. Si l'on en retranche la quantité de bromure d'argent que donne le brome trouvé d'abord, on obtient la quantité de chlorure d'argent.

DOSAGE DE L'ACIDE BROMIQUE.

Dans un grand nombre des combinaisons de l'acide bromique, on peut déterminer cet acide d'une manière analogue à l'acide chlorique. On peut, au moyen de dissolutions d'hydrogène sulfuré ou d'acide sulfureux, transformer les combinaisons de l'acide bromique en combinaisons du brome (page 810). Plusieurs de ces combinaisons laissent dégager par la calcination leur gaz oxygène en se transformant en combinaisons du brome dans lesquelles le brome peut être déterminé de la manière ordinaire.

On peut cependant aussi, dans la plupart des bromates, chasser l'acide bromique au moyen de l'acide sulfurique; on obtient ainsi un sulfate dont on détermine la quantité, et de cette quantité on déduit par le calcul la quantité de la base qui était combinée avec l'acide bromique. L'acide bromique est décomposé par les acides avec l'aide de la chaleur; il se dégage du brome et du gaz oxygène.

Il ne convient pas de séparer l'acide bromique à l'état de bromate d'argent parce qu'il n'est pas complètement insoluble dans l'eau, ni dans l'acide nitrique étendu (ANALYSE QUALITATIVE, page 602).

On pourrait très bien dans ses combinaisons séparer l'acide bromique par analyse volumétrique en décomposant la combinaison par un excès d'acide chlorhydrique conformément à ce qui a été indiqué pour l'acide

chlorique (page 810). Il se dégage alors un mélange de chlorure de brome et de chlore dans lequel il existe 1 atome de brome pour 5 atomes de chlore, de telle sorte que, par l'action de ce mélange sur une dissolution d'iodure de potassium, 6 atomes d'iode sont mis en liberté.

SÉPARATION DES BROMATES ET DES BROMURES.

En ce qui concerne la séparation des bromates et des bromures, on pourrait dans beaucoup de cas l'effectuer au moyen d'une dissolution de carbonate d'argent, en se conformant à ce qui a été indiqué pour la séparation des chlorates et des chlorures. En effet l'oxyde d'argent et le carbonate d'argent se comportent à l'égard des bromures et des bromates comme à l'égard des chlorures et des chlorates (page 783 et page 812) ; on doit seulement avoir soin de tenir compte ici de ce que quelques bromates, comme le bromate de baryte, sont moins solubles que les chlorates analogues, et sont par conséquent plus difficiles à séparer des bromures.

LIV. — IODE.

DOSAGE DE L'IODE.

Dans les combinaisons solubles qu'il forme avec les métaux et avec l'hydrogène, l'iode peut aussi être déterminé comme le chlore et le brome au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent à l'état d'iodure d'argent. Après avoir fait dessécher l'iodure d'argent obtenu, on le traite comme le chlorure et le bromure d'argent. On peut, avant de le peser, ou bien le dessécher à 100 degrés, ou bien le faire fondre dans un creuset de porcelaine à une température très peu élevée. Mais on doit, dans la précipitation de l'iodure d'argent bien plus encore que dans la précipitation du bromure d'argent, avoir soin d'ajouter d'abord le nitrate d'argent et ensuite de l'acide nitrique, à la dissolution dans laquelle on veut opérer la précipitation. En effet, par l'action de l'acide nitrique, il se sépare des dissolutions des combinaisons de l'iode libre encore plus facilement qu'il ne se sépare du brome libre des combinaisons du brome d'égale concentration. Si on ne peut pas éviter d'ajouter de l'acide nitrique libre à la dissolution de la combinaison de l'iode avant d'y ajouter la dissolution d'oxyde d'argent, ou si surtout la dissolution est devenue jaune par suite d'une séparation d'iode libre, on doit transformer au moyen d'un peu d'acide sulfureux l'iode libre en acide iodhydrique. Mais les dissolutions doivent alors être assez étendues ; en effet lorsqu'il n'en est pas ainsi, l'iode n'est pas complètement transformé en acide iodhydrique.

L'iode peut très bien, ainsi que *Lassaigne* l'a indiqué le premier, être

précipité de ses dissolutions solubles à l'état d'iodure de palladium. On doit employer, pour opérer cette précipitation, une dissolution de nitrate de protoxyde de palladium ou bien une dissolution de protochlorure de palladium. Il se produit un précipité noir foncé qui se dépose lentement, mais complètement. On laisse reposer pendant vingt-quatre heures avant de filtrer. Il n'est pas nécessaire de chauffer le tout. Le précipité peut être lavé avec de l'eau chaude.

Le précipité d'iodure de palladium se dépose bien lorsque, pour opérer la précipitation, on a employé une dissolution de nitrate de protoxyde de palladium ; le précipité reste plus longtemps en suspension lorsqu'on a employé le protochlorure de palladium pour opérer la précipitation. Dans ce dernier cas, il est bon de chauffer légèrement le tout, parce que, de cette manière, le précipité se dépose mieux.

On peut recueillir le précipité d'iodure de palladium sur un filtre pesé d'avance et le dessécher à une température de 80 à 90 degrés ; du poids de l'iodure de palladium obtenu, on déduit par le calcul la quantité de l'iode. Si, pour opérer la dessiccation, on emploie une température de 100 degrés, on obtient une légère perte, qui vient de ce que, à cette température, une très petite quantité de l'iode de l'iodure de palladium se volatilise. Pour obvier à cet inconvénient, on a proposé, ou bien de laver d'abord l'iodure de palladium avec de l'eau, puis de le traiter par l'alcool ou l'éther, parce que, en opérant ainsi, la dessiccation du précipité peut être effectuée plus rapidement et à une température plus basse que la température indiquée, ou bien de le dessécher à la température ordinaire dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient bien ainsi des résultats suffisamment exacts ; mais on obtient des résultats plus exacts lorsqu'on calcine l'iodure de palladium dans un petit creuset de porcelaine ou même dans un creuset de platine (qui n'est pas attaqué par cette calcination) ; l'iodure de palladium perd ainsi la totalité de son iode et se transforme en palladium métallique ; du poids de ce palladium, on déduit la quantité d'iode qui était combinée avec ce palladium. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'employer un filtre pesé d'avance pour recueillir l'iodure.

Lorsqu'on veut précipiter l'iode de ses dissolutions au moyen d'une dissolution de palladium, on doit avoir soin qu'il n'existe pas d'alcool dans la dissolution ; en effet si on laissait le tout pendant longtemps en contact et surtout si l'on opérât à chaud, le palladium de l'excès de dissolution de palladium pourrait être réduit.

On a proposé de précipiter de ses combinaisons solubles dans l'eau l'iode à l'état d'iodure de cuivre. Si, en effet, on ajoute à une liqueur qui contient de l'iode une dissolution de sulfate de bioxyde de cuivre, il ne se précipite que la moitié de l'iode à l'état d'iodure de cuivre, tandis que l'autre moitié de l'iode reste dissoute soit dans l'excès de sulfate de cuivre, soit dans l'autre sulfate qui s'est produit, et colore la dissolution en brun. Lorsqu'on recueille l'iodure blanc de cuivre sur un filtre pesé d'avance et lorsqu'on en opère le lavage, le papier du filtre est également coloré en brun par l'iode

devenu libre. Après le lavage, on doit traiter le précipité et le filtre par l'alcool étendu; l'iodure de cuivre perd ainsi sa coloration brune, et peut être desséché à 100 degrés sans s'oxyder partiellement et prendre une coloration verdâtre.

Si, de l'iodure de cuivre, on déduit par le calcul la quantité de l'iode, on doit doubler la quantité obtenue parce que la moitié de l'iode est restée dissoute à l'état d'iode libre. Mais on obtient ainsi un résultat tout à fait inexact, parce que l'iodure de cuivre n'est pas complètement précipité et parce qu'il en reste en dissolution une quantité assez considérable.

Le résultat n'est pas plus exact lorsqu'on précipite la totalité de l'iode à l'état d'iodure de cuivre, en se servant, pour opérer cette précipitation, d'une dissolution de protochlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique ou d'une dissolution de 1 partie de sulfate de bioxyde de cuivre et de 2 parties et demie de sulfate de protoxyde de fer, ou enfin en employant une dissolution de sulfate de bioxyde de cuivre à laquelle on a ajouté un excès d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux et en chauffant le tout. Dans le premier cas, l'iode de cuivre est souvent mélangé avec du protochlorure de cuivre; dans le second, il contient du fer.

Lorsque l'iode se trouve à l'état d'acide iodhydrique ou à l'état d'iodure soluble, sa détermination par méthode volumétrique peut être opérée au moyen du nitrate d'argent. Mais si l'iode est à l'état libre, on doit employer de préférence pour sa détermination la méthode dont nous sommes redevables aux expériences de *Bunsen* et qui donne des résultats très exacts; ce mode de détermination est même, pour de très petites quantités, beaucoup plus exact qu'une méthode quelconque de détermination de l'iode par les pesées. On emploie, pour cette détermination, de l'acide sulfureux ou bien de l'hyposulfite de soude. Dans des dissolutions très étendues, l'iode est transformé par l'acide sulfureux en acide iodhydrique, et en même temps il se produit de l'acide sulfurique; dans des dissolutions concentrées au contraire, la décomposition s'opère en sens opposé. Lorsque la dissolution d'acide sulfureux ne contient que de 0,4 à 0,5 pour 100 de cet acide, elle ne détermine que le premier mode de décomposition, mais elle ne détermine jamais le dernier. L'hyposulfite de soude et l'iode libre se décomposent mutuellement en présence de l'eau en iodure de sodium et en tétrathionate de soude.

Lorsqu'on verse goutte à goutte une liqueur qui contient de l'iode libre, dans une dissolution d'acide sulfureux à laquelle on a ajouté une petite quantité d'empois d'amidon, la dissolution reste complètement incolore par l'agitation tant qu'elle contient encore de l'acide sulfureux; mais dès que la transformation de cet acide en acide sulfurique est complètement opérée, la plus petite quantité d'iode en excès produit une coloration bleue, ce qui permet de reconnaître avec une grande netteté que l'opération est terminée.

Deux dissolutions titrées sont donc nécessaires: l'une qui contient de l'iode libre, l'autre qui contient de l'acide sulfureux.

On prépare la première en dissolvant dans une dissolution concentrée d'iodure de potassium un poids déterminé d'iode pur et desséché avec soin et en ajoutant une quantité d'eau assez considérable pour que 1 centimètre cube de la dissolution contienne environ 5 à 6 milligrammes d'iode libre ou plus exactement 0,00635 c'est-à-dire $\frac{1}{156}$ du poids équivalent de l'iode exprimé en milligrammes. (Lorsque l'iode employé n'est pas d'une très grande pureté et lorsque notamment cet iode contient une petite quantité de chlore, il ne peut pas être employé pour le but que nous nous proposons ici.) — La dissolution ne subit aucune modification lorsqu'on la conserve dans un flacon de verre qui peut fermer hermétiquement au moyen d'un bouchon de verre bien rodé.

Mais comme on ne peut pas être complètement sûr de la pureté de l'iode, il vaut mieux déterminer la quantité d'iode contenue dans une dissolution d'iode du commerce dans l'iodure de potassium, avant de l'étendre d'une quantité d'eau aussi considérable qu'il a été dit précédemment. On peut, d'après *Bunsen*, opérer cette détermination en décomposant par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique un poids exactement déterminé de bichromate de potasse très pur que l'on a préalablement réduit en poudre, en déterminant au moyen du chlore qui se dégage la mise en liberté de l'iode d'une dissolution d'iodure de potassium et en mesurant exactement le volume de la dissolution. Par l'action de l'acide chlorhydrique sur un atome en poids de bichromate de potasse, il se dégage 3 équivalents de chlore qui mettent en liberté un nombre égal d'équivalents d'iode. On compare au moyen de l'acide sulfureux à cette dissolution d'iode la dissolution de l'iode du commerce dans l'iodure de potassium; on l'étend ensuite d'une quantité d'eau suffisante pour que 1 centimètre cube de la liqueur contienne 0^{sr},00635 d'iode.

Comme le bichromate de potasse est un peu difficile à décomposer complètement par l'acide chlorhydrique, on peut, au lieu de bichromate de potasse, employer du chlorate de potasse; ce dernier est facilement décomposé par l'acide chlorhydrique. Par l'action de l'acide chlorhydrique sur un poids atomique de ce sel, il se dégage 6 équivalents de chlore qui mettent en liberté un nombre égal d'équivalents d'iode de l'iodure de potassium.

Pour obtenir la dissolution d'acide sulfureux, on en sature de l'eau; on verse la dissolution dans de petits tubes de verre que l'on maintient renversés dans de l'eau pour les conserver. On mélange avec 5000 centimètres cubes d'eau 35 à 40 centimètres cubes de cette dissolution saturée.

On détermine le titre de la dissolution étendue d'acide sulfureux en ajoutant à un volume déterminé de cette dissolution un peu d'empois d'amidon et en y versant goutte à goutte la dissolution d'iode jusqu'à ce qu'il se produise une coloration bleue qui persiste lorsqu'on agite. Du volume de la dissolution d'iode que l'on a employé, on déduit chaque fois, avant de s'en servir, la quantité de l'acide sulfureux contenu dans la dis-

solution, ce qui est du reste d'autant plus nécessaire que l'on sait combien l'acide sulfureux contenu dans une dissolution aqueuse se modifie facilement.

Pour déterminer alors l'iode libre contenu dans une dissolution, on y verse peu à peu cette dissolution d'acide sulfureux en continuant jusqu'à ce que la liqueur brune soit complètement décolorée. Comme, pour arriver à ce résultat, on a été obligé d'employer un léger excès d'acide sulfureux, on ajoute une petite quantité d'empois d'amidon, puis une petite quantité de dissolution d'iode d'un titre déterminé jusqu'à ce qu'il se produise une coloration bleue. Lorsqu'on a déterminé de cette manière l'excès d'acide sulfureux, on en retranche la quantité totale de l'acide sulfureux qui a été consommée et on détermine ainsi la proportion d'iode libre contenue dans la liqueur.

Lorsque l'iode est à l'état solide, on le dissout dans une dissolution d'iodure de potassium pur dans 10 parties d'eau et on traite la dissolution de la manière qui vient d'être indiquée.

Cette méthode de détermination de l'iode libre a été modifiée par *Mohr* qui emploie, au lieu d'acide sulfureux, une dissolution d'arsénite de soude d'un titre déterminé. L'arsénite de soude présente sur l'acide sulfureux l'avantage qu'il ne se modifie pas aussi facilement et peut se conserver plus longtemps. Par l'action de l'iode libre, l'acide arsénieux de l'arsénite de soude se transforme complètement en acide arsénique. A la dissolution d'arsénite de soude, on ajoute du bicarbonate de soude, puis une petite quantité d'amidon, et on verse peu à peu dans la dissolution une quantité de dissolution d'iode suffisante pour que la coloration bleue se produise. Un atome d'acide arsénieux correspond à deux doubles atomes d'iode.

Au lieu d'acide sulfureux, on peut employer aussi l'hyposulfite de soude.

Si, dans une dissolution, on veut déterminer tant l'iode à l'état libre que l'iode à l'état combiné ; si, par exemple, l'iode libre se trouve en dissolution dans un iodure métallique comme l'iodure de potassium, le mieux est de partager la dissolution en deux parties. Dans l'une, on détermine par méthode volumétrique la quantité d'iode libre de la manière indiquée ; dans l'autre, on verse une petite quantité d'acide sulfureux pour transformer l'iode libre en acide iodhydrique et on précipite ensuite la quantité totale de l'iode au moyen du nitrate d'argent à l'état d'iodure d'argent. La différence de poids entre les deux quantités d'iode fournit la quantité d'iode qui se trouvait sous forme de combinaison.

Dosage de l'iode dans les combinaisons insolubles.

L'iode forme avec les métaux des combinaisons d'une plus grande insolubilité que celles du chlore. Ces combinaisons ne sont ordinairement pas solubles dans l'acide nitrique très étendu ; elles ne sont même souvent

pas dissoutes par un acide nitrique plus concentré qui, du reste, chasse facilement l'iode de ces combinaisons avec l'aide de la chaleur.

En général, on peut décomposer les combinaisons insolubles ou peu solubles de l'iode de la même manière que les combinaisons insolubles du chlore (page 804). On peut notamment décomposer l'iodure d'argent, de la même manière que le chlorure d'argent, par l'action du gaz hydrogène, par la fusion avec un carbonate alcalin et par l'action du zinc métallique.

Mais en ce qui concerne les combinaisons insolubles de l'iode et du mercure, on a déjà fait remarquer, page 291, combien il est difficile de décomposer l'iodure de mercure par voie sèche. Par voie humide, il ne peut être décomposé que très incomplètement avec l'aide de la chaleur par une dissolution d'hydrate de potasse; la décomposition est encore plus incomplète lorsque, au lieu de dissolution d'hydrate de potasse, on se sert de dissolutions de carbonate de potasse ou de carbonate de soude pour opérer sa décomposition. L'iodure de mercure peut au contraire, d'après *Carius*, être décomposé complètement par une dissolution de nitrate d'argent à laquelle on a ajouté une certaine quantité d'acide nitrique (qui ne doit pas être trop grande); en effet, par l'action prolongée de la chaleur et par une digestion prolongée, il se sépare de l'iodure d'argent, tandis que le nitrate de bioxyde de mercure se dissout dans l'acide nitrique libre. On doit cependant observer que l'iodure d'argent est légèrement soluble dans le nitrate de bioxyde de mercure. Si l'on dissout l'iodure de mercure dans l'acide nitrique étendu libre (dans lequel il est du reste très peu soluble), l'iode peut être aussi précipité de la dissolution au moyen du nitrate d'argent à l'état d'iodure d'argent, tandis que le nitrate de bioxyde de mercure reste dissous.— On réussit encore à effectuer la décomposition complète de l'iodure de mercure en opérant sa réduction au moyen du zinc métallique par voie humide. Pour effectuer la décomposition de l'iodure de mercure par ce procédé, on verse de l'eau pure sur cet iodure et on introduit du zinc dans la liqueur; à la température ordinaire, la décomposition est terminée au bout de quelque temps; dans la dissolution incolore d'iodure de zinc que l'on a préalablement filtrée, on peut précipiter l'iode au moyen du nitrate d'argent. Si, pour accélérer la réduction, on a ajouté à l'eau seulement une petite quantité d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, la dissolution d'iodure de zinc obtenue dans laquelle il existe alors une certaine quantité d'acide iodhydrique, devient jaune ou brune au bout de quelque temps par l'action de l'air, ce qui vient de ce qu'une certaine quantité d'iode passe à l'état libre.

L'iodure de cuivre est décomposé par les dissolutions d'hydrate de potasse et d'hydrate de soude; dans cette décomposition, il se sépare du protoxyde de cuivre. Cette décomposition se produit également par l'action du carbonate de potasse et du carbonate de soude.

SÉPARATION DE L'IODE.

Séparation de l'iode et des métaux.

La séparation de l'iode et des métaux peut être opérée en général comme la séparation du chlore et des métaux. Plusieurs des combinaisons de l'iode peuvent, lorsqu'elles ont été préalablement réduites en poudre, être décomposées complètement avec l'aide de la chaleur par des dissolutions d'hydrates alcalins ou de carbonates alcalins; le métal se sépare à l'état d'oxyde, tandis que l'iode se combine avec le métal alcalin. S'il se dissout dans la dissolution alcaline une petite quantité de l'oxyde métallique, on peut dans la plupart des cas la précipiter au moyen du sulfure d'ammonium; on peut aussi rendre légèrement acide la dissolution alcaline, en y ajoutant de l'acide acétique et précipiter l'oxyde métallique par le gaz hydrogène sulfuré.

L'analyse des combinaisons que les iodures forment avec les sulfures, et notamment celle des combinaisons que l'iodure de bismuth et l'iodure d'antimoine forment avec le sulfure de bismuth et le sulfure d'antimoine, a été opérée de cette manière par *Schneider*. Pour opérer la détermination du bismuth et du soufre, on faisait fondre la combinaison bismuthique avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalins; on traitait la masse fondue par l'eau qui laissait l'oxyde de bismuth comme résidu insoluble; on sursaturait la dissolution par l'acide chlorhydrique et on précipitait l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. Pour déterminer l'iode, on faisait digérer avec une dissolution d'hydrate de potassé de moyenne concentration une autre quantité de la combinaison préalablement réduite en poudre fine, puis on précipitait dans la dissolution alcaline filtrée l'iode à l'état d'iodure d'argent, en observant les précautions qui ont été indiquées précédemment. — Les combinaisons de l'antimoine étaient décomposées par l'ébullition avec une dissolution de carbonate de soude; on ajoutait ensuite de l'acide acétique jusqu'à ce que la liqueur présentât une réaction acide et on précipitait par le gaz hydrogène sulfuré la petite quantité d'antimoine qui s'était dissoute. Après avoir séparé de la dissolution filtrée l'hydrogène sulfuré au moyen d'une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer et avoir, par l'addition d'un peu d'acide sulfureux, transformé de nouveau en acide iodhydrique l'iode qui avait pu être mis en liberté, on précipitait l'iode à l'état d'iodure d'argent.

Séparation de l'iode et des métaux par la décomposition de la combinaison au moyen de l'acide sulfurique.

La plupart des combinaisons de l'iode peuvent, comme les combinaisons du chlore, être décomposées et transformées en sulfates par l'action de l'acide sulfurique. Dans la décomposition des iodures par l'acide sulfu-

rique, il se dégage de l'iode et de l'acide sulfureux; il est donc convenable d'opérer la décomposition dans des creusets de porcelaine. De la quantité de sulfate obtenue, on déduit par le calcul la quantité du métal; la quantité de l'iode est alors déterminée par différence. Quelques iodures, notamment l'iodure de mercure, ne sont pas décomposés par l'acide sulfurique. Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré, l'iodure rouge de mercure est transformé en iodure jaune qui, lorsqu'on le laisse reposer pendant longtemps, passe de nouveau à l'état d'iodure rouge; la transformation exige toutefois bien moins de temps lorsqu'on agite. Lorsque, au moyen de l'eau, on a séparé l'acide sulfurique de l'iodure jaune de mercure, il redevient rapidement rouge (1).

Séparation de l'iode et du chlore.

La méthode par laquelle on séparait autrefois le plus ordinairement l'iode et le chlore dans les combinaisons solubles dans l'eau, était celle qui consistait à précipiter simultanément dans une dissolution le chlore et l'iode à l'état de chlorure et d'iodure d'argent au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent, et à faire digérer le précipité avec de l'ammoniaque qui dissout le chlorure d'argent, tandis qu'elle laisse l'iodure d'argent comme résidu insoluble. On recueille ce dernier sur un filtre et on en détermine la quantité. Dans la liqueur ammoniacale filtrée, on précipite le chlorure d'argent qui y est dissous, en y ajoutant un excès d'un acide, et de préférence d'acide nitrique.

Si l'on se sert de cette méthode, on doit conseiller d'ajouter un excès d'ammoniaque à la dissolution qui contient la combinaison de l'iode et la combinaison du chlore avant d'y ajouter la dissolution de nitrate d'argent pour voir si la liqueur ne contient pas des substances qui puissent être précipitées par l'ammoniaque. Dans la liqueur ammoniacale, on précipite au moyen de la dissolution d'oxyde d'argent l'iode à l'état d'iodure d'argent, et, après avoir séparé ce dernier, on sursature par un acide afin de déterminer la séparation du chlorure d'argent.

Le mode de séparation du chlorure d'argent et de l'iodure d'argent au moyen de l'ammoniaque donne cependant des résultats qui ne sont pas exacts, parce que l'iodure d'argent n'est pas complètement insoluble dans l'ammoniaque. On doit par suite recommander de ne pas employer du moins un trop grand excès d'ammoniaque pour dissoudre le chlorure d'argent.

D'après *Fuchs*, on précipite mieux l'iode à l'état d'iodure d'argent dans les dissolutions des combinaisons dans lesquelles il se trouve en présence du chlore, en y ajoutant une dissolution de chlorure d'argent dans un excès d'ammoniaque.

(1) Dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 615), on a indiqué par erreur que l'iodure du mercure est décomposé par l'acide sulfurique concentré : cela doit être rectifié.

Cette méthode de séparation de l'iode et du chlore ne doit par suite être employée que dans les analyses dont on n'exige pas un résultat tout à fait exact.

La meilleure méthode d'opérer la séparation de l'iode et du chlore est celle qui consiste à effectuer cette séparation au moyen d'une dissolution de protoxyde de palladium. Elle peut être employée même lorsqu'il n'existe dans la combinaison qu'une quantité excessivement faible d'une combinaison de l'iode pour une quantité très considérable d'une combinaison du chlore, comme cela se présente par exemple dans quelques eaux salées et dans quelques eaux minérales.

On précipite, dans ce cas, l'iode au moyen du nitrate de protoxyde de palladium et on traite le précipité comme il vient d'être indiqué. Mais si, dans la liqueur filtrée et séparée du protoiodure de palladium, on précipite le chlore au moyen du nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent, on obtient un résultat tout à fait inexact et la quantité de chlorure d'argent obtenue est beaucoup trop considérable, ce qui vient de ce que le chlorure d'argent précipité contient une forte proportion de palladium. On doit donc, dans la liqueur filtrée et séparée du protoiodure de palladium, précipiter l'excès de palladium au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de palladium et décomposer ensuite au moyen d'une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer l'hydrogène sulfuré qui est resté dissous. On laisse ensuite reposer le tout pendant quelque temps jusqu'à ce que le soufre qui s'est séparé se soit complètement déposé; on filtre et on précipite au moyen du nitrate d'argent le chlore à l'état de chlorure d'argent.

On arrive plus rapidement au résultat en partageant la liqueur en deux portions. Dans l'une, on détermine la quantité d'iode au moyen d'une dissolution de protoxyde de palladium; dans l'autre partie, on détermine la somme des quantités de chlore et d'iode au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent.

Cette méthode donne des résultats très exacts.

On a proposé, pour séparer, dans leurs combinaisons solubles, l'iode du chlore, de précipiter l'iode à l'état d'iodure de cuivre en ajoutant à la dissolution une dissolution de sulfate de bioxyde de cuivre que l'on a préalablement fait chauffer avec un excès d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux. Mais on a déjà observé page 825 que, de cette manière, l'iode n'est pas complètement précipité; il peut du reste en outre se précipiter avec le protoiodure de cuivre du protochlorure de cuivre; ce qui pourrait, dans certains cas, compenser cette perte et permettre d'obtenir des résultats qui, à l'apparence, seraient exacts.

On a proposé en outre une autre méthode de séparation du chlore et de l'iode dans laquelle, pour effectuer cette séparation, on se basait sur l'insolubilité du chlorure de baryum dans l'alcool absolu et sur la solubilité de l'iodure de baryum dans le même réactif. Mais cette méthode ne mérite pas

plus d'être recommandée que la méthode analogue de séparation du chlore et du brome (page 820).

Une méthode qui permet de déterminer avec certitude l'iode en présence du chlore, lorsque le premier n'est pas en quantité trop peu considérable, est la méthode analogue à celle qui a été indiquée page 819 pour la séparation du chlore et du brome.

On les précipite tous deux ensemble à l'état de chlorure et d'iodure d'argent au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent, et, après avoir fait fondre, puis pesé le mélange, on transforme le tout en chlorure d'argent pur au moyen d'un courant de gaz chlore bien sec, en se conformant à ce qui a été indiqué page 820 pour la transformation d'un mélange de chlorure d'argent et de bromure d'argent en chlorure d'argent. Le calcul est également analogue à celui qui a été indiqué en cet endroit. La différence entre le poids du mélange de chlorure et d'iodure d'argent et le poids du chlorure d'argent qui s'est produit, doit être multipliée par 1,388 pour donner la quantité de l'iode qui a été chassé du mélange de chlorure et d'iodure d'argent par le gaz chlore. Le résultat que l'on obtient ainsi pour la détermination de l'iode et du chlore, est encore plus exacte que pour la détermination du brome et du chlore ; en effet la différence des poids atomiques de l'iode et du chlore est bien plus considérable que celle des poids atomiques du brome et du chlore.

Lorsqu'on veut transformer le mélange de chlorure et d'iodure d'argent au moyen du gaz chlore en chlorure d'argent, on peut, en tenant compte de ce que l'iodure d'argent peut être transformé complètement en chlorure d'argent par le gaz chlore avec plus de facilité que le bromure d'argent, opérer cette transformation sur toute la masse du chlorure et de l'iodure d'argent obtenue dans le creuset de porcelaine même dans lequel ils ont été fondus, puis pesés. L'opération peut être effectuée dans un appareil analogue à celui qui a été représenté page 178, mais il vaut mieux, et il est plus sûr dans tous les cas, de ne pas faire fondre tout le mélange de chlorure et d'iodure d'argent, mais de le dessécher à 100 degrés sur un filtre pesé d'avance et d'en transformer en chlorure d'argent un poids déterminé dans la boule d'un appareil analogue à celui représenté page 296.

Lorsque la quantité d'iode contenue dans une combinaison est peu considérable par rapport à celle du chlore, on ne peut pas employer cette méthode avec certitude, du moins lorsque la quantité d'iode est très faible. Dans ce cas, on doit séparer l'iode à l'état d'iodure de palladium. Toutefois la quantité d'iode contenue dans une liqueur peut encore être concentrée d'une manière entièrement analogue à celle que nous avons indiquée pour la détermination du brome (page 822). On traite d'abord la liqueur par une petite quantité de nitrate d'argent, en n'employant, suivant la quantité d'iode que le mélange peut contenir, que le quart ou le sixième de la quantité de sel d'argent qui est nécessaire pour effectuer la précipitation totale du chlore et de l'iode. Bien que le chlorure

d'argent y prédomine, le précipité est d'une couleur un peu jaunâtre. Il se dépose très difficilement; si cependant on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique, il se dépose mieux. Après le lavage, on détermine son poids et on en transforme la totalité ou une partie seulement en chlorure d'argent dont on déduit par le calcul la quantité d'iode. On ajoute ensuite un excès de dissolution de nitrate d'argent et on précipite la totalité du chlore qui ne contient plus d'iode.

Si l'on veut déterminer, par voie directe et non par voie indirecte, de petites quantités d'iode, on peut se servir d'une méthode spéciale qui ne peut pas être employée dans la séparation du chlore et du brome. On peut combiner cette méthode avec celle qui vient d'être décrite. Après avoir en effet précipité ensemble l'iode et le chlore à l'état d'iodure d'argent et de chlorure d'argent, on dessèche à 100 degrés le précipité ainsi obtenu; on en introduit un poids déterminé dans un tube dans lequel on a soufflé une boule de verre et on fait passer avec précaution l'iode qui se dégage et l'excès de chlore dans une dissolution concentrée d'hydrate de soude. On chauffe cette dissolution; on l'évapore un peu et on l'étend avec de l'alcool concentré qui dissout le chlorure de sodium et le chlorate de soude, tandis qu'il reste comme résidu insoluble de l'iodate de soude que l'on doit laver avec de l'alcool jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus troublée par une dissolution de nitrate d'argent. L'iodate de soude qui reste sur le filtre, ne peut pas être transformé par la calcination en iodure de sodium, sans qu'il se produise une perte; en effet il se volatilise de l'iode. On le dissout dans l'eau chaude; on ajoute à la dissolution, soit de l'acide sulfureux, soit une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, puis au bout de quelque temps une dissolution de nitrate d'argent, et on additionne le tout d'une quantité d'acide nitrique telle qu'il ne se sépare pas d'argent métallique, mais qu'il se sépare seulement de l'iodure d'argent dont on détermine le poids. On en déduit ensuite par le calcul la quantité d'iode contenue dans la totalité de la combinaison argentique employée. — Il est cependant difficile d'obtenir par cette méthode des résultats exacts.

Dans un mélange salin qui contient surtout du chlorure de sodium et des traces seulement d'une combinaison d'iode ou dans une dissolution d'un mélange salin, on peut concentrer au moyen de l'alcool la proportion d'iode d'une manière analogue à celle que nous avons indiquée pour concentrer la proportion de brome dans des circonstances analogues. On opère ici d'une manière tout à fait conforme aux indications que nous avons données page 822.

Pour déterminer par méthode volumétrique avec une grande précision et une grande certitude dans des dissolutions une très petite quantité d'iode qui se trouve en présence d'une très grande quantité de chlore lorsque ces deux substances sont combinées avec des métaux, on peut employer l'excellente méthode qui a été indiquée par A. et F. Dupré. Dans cette méthode, on effectue la détermination de l'iode au moyen d'eau de chlore d'un titre connu.

Si, en effet, on ajoute de l'eau de chlore à la dissolution d'un iodure, il se sépare d'abord de l'iode libre ; mais si l'on ajoute une quantité plus grande de chlore libre, il se produit des combinaisons d'iode et de chlore dont la plus chlorurée est la combinaison ICl^5 . Dans toutes les combinaisons chlorées de l'iode qui contiennent moins de chlore que la combinaison ICl^5 , l'iode est retenu par une affinité moindre, en sorte que l'iode qui existe dans ces combinaisons, peut, en ce qui concerne sa manière de se comporter à l'égard des réactifs, être considéré comme de l'iode libre. Ces combinaisons font prendre par suite au sulfure de carbone et au chloroforme une couleur pourpre très intense ; la combinaison ICl^5 ne possède pas cette propriété. Si, par suite, on agite avec du sulfure de carbone la dissolution d'un iodure à laquelle on ajoute peu à peu de l'eau de chlore, ce sulfure de carbone prend d'abord une couleur rouge pourpre clair ; si l'on continue à ajouter du chlore, la coloration augmente d'intensité jusqu'à ce que cette intensité soit arrivée au maximum ; à partir de là, la coloration diminue jusqu'à ce qu'elle ait enfin disparu complètement. Le point de disparition de la coloration se présente tout à coup et peut être observé avec beaucoup de précision. Il indique le point précis où l'iode qui existe dans la liqueur, est passé exactement à l'état de ICl^5 .

Pour exécuter cette expérience, on additionne plusieurs litres d'eau d'une petite quantité d'eau de chlore et on y détermine la quantité de chlore par la méthode de *Bunsen* (page 778). On introduit ensuite la liqueur dont on veut rechercher la quantité d'iode dans un grand cylindre de verre qui puisse être fermé avec un bouchon de verre ; on ajoute quelques grammes de sulfure de carbone qui ne doit pas contenir de soufre en excès, ni d'hydrogène sulfuré, et on y verse goutte à goutte, en agitant vivement chaque fois, une quantité de la liqueur chlorée préalablement titrée qui soit suffisante pour que la couleur pourpre du sulfure de carbone disparaisse. De la quantité de chlore de la portion de la liqueur chlorée que l'on a employée, on peut déduire par le calcul la quantité d'iode ; en effet 6 équivalents de chlore correspondent à un équivalent d'iode.

On détermine notamment l'iode de cette manière dans les eaux minérales, lorsqu'il s'y trouve en si petite quantité que la précipitation au moyen d'une dissolution de protoxyde de palladium ne donne plus un résultat dont on puisse tirer une conclusion quelconque.

Dans les essais de ce genre, on doit naturellement écarter de la liqueur à analyser tous les oxydes qui peuvent être décomposés par le chlore ou par l'iode. En outre, l'iode ne doit pas être à l'état d'iodate, mais doit être seulement à l'état d'iodure. De plus, la présence des substances organiques (qui peuvent être contenues dans les eaux mères dans lesquelles il existe de l'iode) peut être une cause d'erreurs.

Dans les cas de ce genre, on emploie, au lieu de la méthode décrite, la méthode suivante dans laquelle on se préserve de l'influence fâcheuse des substances organiques. On ajoute à la liqueur qui contient l'iodure, de l'eau de chlore d'un titre indéterminé, jusqu'à ce que la décoloration du sulfure

de carbone se maintienne par l'agitation. Tout l'iode est alors transformé en ICl^5 . Si on ajoute alors un excès de dissolution d'iodure de potassium, un atome d' ICl^5 met précisément en liberté 6 atomes d'iode. On détermine alors la quantité d'iode libre par méthode volumétrique de la manière indiquée précédemment; le sixième de l'iode se trouvait dans la liqueur à analyser à l'état d'iodure.

Séparation de l'iode et du brome.

Dans les combinaisons solubles, on peut séparer l'iode du brome par les mêmes méthodes par lesquelles on sépare l'iode du chlore. Si on précipite simultanément de la dissolution, au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent, le brome et l'iode à l'état de bromure d'argent et d'iodure d'argent et si on les sépare au moyen de l'ammoniaque, on obtient des résultats qui sont encore plus inexacts que les résultats que l'on obtient pour la séparation du chlorure d'argent et de l'iodure d'argent, parce que le bromure d'argent se dissout dans l'ammoniaque plus difficilement que le chlorure d'argent.

On pourrait transformer en bromure d'argent au moyen de vapeurs de brome ou en chlorure au moyen d'un courant de gaz chlore un mélange de bromure d'argent et d'iodure d'argent, en opérant de la même manière que pour transformer un mélange de chlorure d'argent et de bromure d'argent ou bien un mélange de chlorure d'argent et d'iodure d'argent en chlorure d'argent au moyen du gaz chlore. On peut du reste déduire par le calcul les résultats d'une manière analogue à celle que l'on a exposée dans les cas indiqués.

La meilleure méthode pour séparer le brome de l'iode, surtout lorsqu'il ne se trouve pas une quantité trop faible de ce dernier, est sans contredit celle qui consiste à le séparer à l'état de protoiodure de palladium et à déduire la quantité de l'iode ou bien de cet iodure de palladium ou du palladium métallique que l'on obtient par la calcination de l'iodure de palladium (page 825). Pour opérer la précipitation, on doit employer le protochlorure de palladium; en effet, si l'on employait une dissolution de nitrate de protoxyde de palladium, il pourrait se précipiter avec le protoiodure de palladium du protobromure de palladium. Mais si, dans ce cas, la dissolution contient en outre des chlorures ou bien si l'on ajoute une dissolution de chlorure de sodium, le protobromure de palladium reste toujours complètement dissous.

On éprouve cependant un certain degré de difficulté lorsque, dans la liqueur séparée de l'iodure de palladium, on veut déterminer le brome; si, en effet, on voulait opérer la précipitation au moyen du nitrate d'argent, il se précipiterait, dans le cas où l'on aurait employé le protochlorure de palladium ou d'autres chlorures métalliques, du chlorure d'argent avec le bromure d'argent.

On doit donc employer pour l'analyse deux quantités différentes de la

combinaison à analyser ou deux volumes exactement mesurés de la liqueur à analyser. Dans l'une des quantités, on détermine la quantité d'iode au moyen du protochlorure de palladium ; dans l'autre, on précipite en même temps au moyen de la dissolution de nitrate d'argent le brome et l'iode à l'état de bromure d'argent et d'iodure d'argent. On détermine le poids de la combinaison argentique ; si on en retranche alors la quantité d'iodure d'argent qui correspond à la quantité d'iode trouvée, on obtient la quantité de bromure d'argent.

Le dosage volumétrique de l'iode par la méthode de *A. et F. Dupré* est un peu plus difficile lorsqu'il se trouve en même temps du brome dans la liqueur que lorsqu'il se trouve du chlore. Si l'on ajoute peu à peu de l'eau bromée à une liqueur qui contient un iodure et un bromure, il se sépare d'abord de l'iode libre qui, lorsqu'on agite le tout avec du sulfure de carbone, communique à ce dernier une couleur pourpre. Par une addition ultérieure d'eau de brome, il se produit différentes réactions, suivant que la liqueur contient une quantité plus ou moins grande de bromure. Si la quantité de brome du bromure qui existe dans la liqueur s'élève à plus de 1 partie de brome pour 2500 parties d'eau, il ne se forme que de l'iodure de brome IBr. Mais le point où, par l'addition successive de nouvelles quantités de brome, cette combinaison se produit, ne peut pas être déterminé d'une manière très précise au moyen du sulfure de carbone. Ce point se trouve atteint lorsque, par l'agitation, la coloration pourpre se transforme en une coloration rouge-brun ; ce n'est cependant que par une longue habitude que l'on peut déterminer ce point assez exactement pour pouvoir baser sur ce fait une détermination d'iode. Pour y arriver, on ajoute à 1500 parties environ de la liqueur dans laquelle on veut déterminer l'iode une partie au moins de bromure de potassium (qui doit être pur et ne doit surtout pas contenir d'iode, ni de bromate de potasse). On opère du reste entièrement de la manière indiquée page 835 et on ajoute, soit de l'eau de brome, soit de l'eau de chlore (lorsqu'on emploie de l'eau de chlore et lorsqu'il se trouve dans la liqueur à analyser une grande quantité d'iode, on doit ajouter une quantité de bromure de potassium plus grande que celle qui a été indiquée). On doit de plus observer que, comme il ne se produit que de l'iodure de brome, ce ne sont plus 6 atomes, mais ce sont seulement deux atomes de chlore qui sont employés pour effectuer la séparation d'un atome d'iode.

Mais, pour déterminer l'iode par méthode volumétrique lorsqu'il se trouve en même temps du brome, il est bien préférable d'employer une autre méthode qui n'est, à proprement parler, qu'une modification de la méthode indiquée et qui s'appuie sur ce que, lorsque la liqueur est très étendue, il se produit d'autres phénomènes. Si en effet une dissolution contient pour 1500 parties d'eau moins de 1 partie de bromure de potassium et s'il existe dans cette liqueur un iodure, il se produit, par l'addition de l'eau de brome ou de l'eau de chlore, outre le bromure d'iode IBr, des degrés plus élevés de bromuration de l'iode dans lesquels l'iode et le

brome peuvent être en proportions variables. Si l'on ajoute graduellement de l'eau à la liqueur de manière à atteindre cette limite qu'il s'y trouve environ 13000 parties d'eau pour une partie de bromure, il ne se forme que du pentabromure d'iode IBr_5 . Mais simultanément avec la production de cette combinaison, il se produit une réaction bien nette par suite de laquelle la coloration pourpre du sulfure de carbone disparaît tout à coup (ainsi que cela a lieu pour la production de la combinaison ICl_5 page 835). Les liqueurs qui contiennent un bromure et un iodure, n'ont donc besoin d'être étendues que d'une quantité d'eau suffisante pour que ce passage si net de la coloration pourpre à la décoloration soit sensible ; pour plus de sûreté, on doit encore étendre la liqueur de moitié afin de pouvoir déterminer l'iode de la manière qui a été indiquée page 835.

Séparation de l'iode, du brome et du chlore.

On a plus fréquemment besoin d'effectuer la séparation de l'iode, du brome et du chlore que la séparation du brome et de l'iode. Il existe du reste ordinairement dans la combinaison à analyser une très grande quantité de chlore pour de très petites quantités de brome et d'iode. L'analyse présente alors moins de difficulté. On précipite d'abord de la dissolution au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de palladium l'iode à l'état de protoiodure de palladium. Comme il existe une grande quantité de chlore dans la dissolution, on n'a pas à craindre qu'il puisse se précipiter avec le protoiodure de palladium du protobromure de palladium. Dans la liqueur filtrée et séparée du protoiodure de palladium, on précipite au moyen du gaz hydrogène sulfuré l'excès de palladium à l'état de sulfure de palladium, puis on décompose l'excès d'hydrogène sulfuré au moyen d'une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer. Pour de petites quantités de brome, la séparation ultérieure du brome et du chlore doit être opérée de préférence au moyen du nitrate d'argent dont on ajoute d'abord une petite quantité afin de précipiter la totalité du brome et une partie seulement du chlore à l'état de combinaison avec l'argent ; on ajoute ensuite un excès de nitrate d'argent afin de précipiter la totalité du chlore. On doit, dans cette opération, se conformer aux indications détaillées qui ont été données page 819.

Si la quantité de chlore contenue dans la combinaison est très peu considérable, ce qui ne se présente que très rarement, on peut craindre que, dans la précipitation au moyen du nitrate de protoxyde de palladium, il ne se soit précipité, outre le protoiodure de palladium, du protobromure de palladium. On doit alors conseiller d'effectuer sur une quantité spéciale de la combinaison à analyser la précipitation de l'iode au moyen du protochlorure de palladium à l'état de protoiodure de palladium, puis, après avoir filtré et avoir séparé de la dissolution filtrée le palladium au moyen de l'hydrogène sulfuré et l'excès d'hydrogène sulfuré au moyen d'une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer, d'en précipiter en même

temps le brome et le chlore au moyen du nitrate d'argent ; dans la combinaison argentique obtenue, on détermine le brome qui s'y trouve à l'état de bromure d'argent, en transformant ce dernier en chlorure d'argent. Dans une seconde quantité de la combinaison à analyser, on précipite en même temps au moyen du nitrate d'argent le chlore, le brome et l'iode à l'état de chlorure, de bromure et d'iodure d'argent et, après avoir déterminé le poids de la combinaison argentique, on en retranche les quantités d'iodure et de bromure d'argent qui correspondent aux quantités d'iode et de brome que l'on a trouvées ; ce qui donne la quantité de chlorure d'argent.

La détermination volumétrique de très petites quantités d'iode lorsque cet iode se trouve en présence du brome et du chlore, peut être effectuée au moyen de l'eau de chlore par la méthode de *A. et F. Duprè* que l'on a indiquée page 835.

DOSAGE DE L'ACIDE IODIQUE ET DE L'ACIDE HYPERIODIQUE.

Ce n'est que dans quelques combinaisons salines de l'acide iodique que l'on peut chasser par l'action de la chaleur la totalité de l'oxygène qu'elles contiennent de manière à les transformer complètement en iodures. Cela est à peine possible pour l'iodate de potasse et pour l'iodate d'argent, mais cela n'est plus possible pour l'iodate de soude parce que l'iodure de sodium produit perd de l'iode par la calcination. Il est du reste nécessaire de chauffer l'iodate de soude presque jusqu'au rouge blanc pour le transformer en iodure de sodium.

C'est, par suite, seulement dans un très petit nombre de cas que l'on peut déduire de la quantité de l'iodure obtenu par la calcination la décomposition d'un iodate ou d'un hyperiodate. Mais on peut souvent trouver avec plus de certitude la quantité de l'iodure produit, en décomposant dans les iodates l'acide iodique au moyen d'un agent réducteur comme l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, etc., par exemple. Si l'on veut, dans les iodates, déterminer la base seule, on peut opérer cette détermination par les méthodes ordinaires, en les transformant, s'ils sont en dissolution, en carbonates au moyen des carbonates alcalins, ou bien, s'ils sont solides, en sulfates au moyen de l'acide sulfurique concentré, sans avoir aucun inconvénient à redouter.

Par méthode volumétrique, on détermine la quantité de l'acide iodique contenu dans la dissolution d'un iodate en ajoutant à cette dissolution une certaine quantité d'acide sulfurique étendu, puis un excès d'iodure de potassium. On détermine alors de la manière qui a été indiquée page 826 la quantité d'iode qui s'est séparée ; le $\frac{1}{3}$ de l'iode trouvé représente l'iode de l'acide iodique.

En observant les précautions convenables, on peut quelquefois, d'après *Rammelsberg*, séparer au moyen du nitrate d'argent l'acide iodique des iodates à l'état d'iodate d'argent. Cela n'est toutefois possible que dans des

dissolutions neutres ou dans des dissolutions qui contiennent une très faible quantité d'acide. On dessèche le précipité à 100 degrés; ce précipité est de l'iodate d'argent anhydre dont on détermine le poids; on déduit de ce poids par le calcul la quantité d'acide iodique. Les dissolutions dans lesquelles on veut précipiter l'acide iodique à l'état d'iodate d'argent, ne doivent contenir aucun sel ammoniacal parce que l'iodate d'argent est soluble dans les sels ammoniacaux. On ne doit donc pas neutraliser par l'ammoniaque une dissolution acide d'un iodate lorsqu'on veut ultérieurement y séparer l'acide iodique à l'état d'iodate d'argent.

L'acide hyperiodique peut aussi être séparé à l'état d'hyperiodate d'argent. Toutefois il ne forme pas avec l'oxyde d'argent une seule combinaison, mais il en forme plusieurs. — Le dosage volumétrique de l'acide hyperiodique dans la dissolution d'un hyperiodate peut être opéré de la même manière que celui de l'acide iodique et notamment au moyen de l'iodure de potassium après addition d'acide sulfurique étendu. Le $\frac{1}{3}$ de l'iode trouvé est l'iode de l'acide hyperiodique.

SÉPARATION DES IODATES ET DES IODURES.

On pourrait, dans beaucoup de cas, opérer la séparation des iodates et des iodures de la même manière que l'on opère celle de quelques chlorures et des chlorates au moyen du phosphate ou mieux au moyen du carbonate d'argent.

LV. — SILICIUM.

DOSAGE DE L'ACIDE SILICIQUE.

Lorsque l'acide silicique se trouve en dissolution dans une liqueur acide, on peut l'en séparer en évaporant jusqu'à siccité. Durant l'évaporation, l'acide silicique commence à se séparer peu à peu à l'état gélatineux. Si l'on a continué l'évaporation de la liqueur acide jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un petit volume et si on la laisse refroidir, elle se prend par le refroidissement en une gelée d'une plus ou moins grande consistance. Mais l'acide silicique n'est pas encore complètement séparé; c'est seulement en évaporant jusqu'à siccité la masse gélatineuse que l'on peut arriver à ce que, lorsqu'on traite la masse desséchée par l'eau, la totalité de l'acide silicique reste insoluble. On doit, surtout vers la fin de l'évaporation, effectuer cette évaporation seulement au bain-marie. On recueille alors l'acide silicique sur un filtre, puis on en opère le lavage. Lorsque la masse gélatineuse n'a pas été évaporée jusqu'à siccité ou lorsque l'acide silicique ne s'est pas complètement séparé de l'eau que l'on a versée sur la masse, l'eau de lavage passe avec une excessive lenteur au travers du filtre; mais

ce qui présente surtout de l'inconvénient, c'est que l'acide silicique gélatineux obstrue complètement les pores du filtre. Lorsque l'acide silicique est bien lavé, on le dessèche complètement avant de le calciner, parce que, sans cela, il pourrait s'en échapper une assez grande quantité sous forme de poussière, ce qui déterminerait une perte. Lorsque la calcination est terminée, on recouvre le creuset de platine avec un couvercle qui ferme bien et on pèse le creuset immédiatement après son refroidissement, à moins qu'on ne laisse refroidir le creuset au-dessus de l'acide sulfurique concentré (comme on le fait ordinairement). Si, après la calcination, on laisse refroidir l'acide silicique dans le creuset, sans recouvrir ce creuset de son couvercle, il attire l'humidité plus rapidement encore qu'un très grand nombre d'autres substances pulvérulentes et augmente ainsi considérablement de poids. Après avoir pesé l'acide silicique, il est bon de le calciner encore une fois dans un creuset bien fermé et de le peser de nouveau pour voir si les poids sont concordants.

A cause de la tendance que présente l'acide silicique à s'échapper sous forme de poussière, plusieurs chimistes ont conseillé de calciner lentement et avec précaution l'acide silicique pendant qu'il était encore humide sans le détacher du filtre, en l'y maintenant au contraire enveloppé, et d'incinérer ultérieurement le charbon du filtre. On doit toutefois faire observer que le charbon du filtre est alors difficile à incinérer, et que, par suite, il est difficile d'obtenir alors de l'acide silicique d'une couleur blanche, en le calcinant ultérieurement au contact de l'air.

Le filtre sur lequel on recueille et on lave l'acide silicique, ne peut souvent être incinéré qu'avec difficulté. C'est ce qui se présente surtout lorsque, avant d'être recueilli sur le filtre, l'acide silicique n'a pas été complètement desséché et est resté légèrement gélatineux, état sous lequel il est encore soluble, bien qu'à un degré excessivement faible.

Si, dans la dissolution acide, il se trouvait des bases qui perdent une partie de leur acide par la dessiccation et qui se transforment ainsi en combinaisons basiques insolubles dans l'eau, ces combinaisons restent insolubles, mélangées avec l'acide silicique, lorsqu'on traite par l'eau la masse desséchée. Pour éviter que cela n'ait lieu, on verse uniformément goutte à goutte une certaine quantité d'un acide et, de préférence, d'acide chlorhydrique sur la masse desséchée et on laisse reposer pendant une demi-heure la masse ainsi humectée, sans la chauffer. On la traite ensuite par l'eau, puis on opère comme il a été indiqué. Si la dessiccation n'a pas été effectuée au bain-marie, mais si elle a été effectuée au-dessus d'un bain de sable ou d'une lampe à une température un peu élevée, quelques-unes des bases qui se trouvaient dans la dissolution acide, peuvent se combiner avec l'acide silicique si intimement qu'il n'est plus possible de les en séparer complètement en traitant par l'acide chlorhydrique même très concentré et de les rendre ultérieurement solubles dans l'eau. On doit donc toujours conseiller d'évaporer d'abord à feu nu une liqueur acide dont on veut séparer l'acide silicique, puis de continuer au

bain-marie l'évaporation, en agitant de temps en temps, à partir du moment où l'acide silicique commence à se séparer à l'état gélatineux. La dessiccation s'effectue plus lentement ; mais l'acide silicique qui se sépare, est plus pur. La masse desséchée que l'on obtient par l'évaporation au bain-marie, est traitée de la manière indiquée par l'acide chlorhydrique étendu.

Si l'acide silicique est en dissolution dans une liqueur alcaline, dans une dissolution d'hydrate de potasse ou d'hydrate de soude par exemple, ou dans une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, le mode le plus convenable de le séparer est de sursaturer la dissolution par l'acide chlorhydrique et d'évaporer jusqu'à siccité de la manière indiquée.

L'acide silicique forme avec les autres oxydes des combinaisons dont un certain nombre peuvent être facilement décomposées par les acides forts, tandis que les autres résistent à l'action des acides même les plus énergiques. Pour les combinaisons de l'acide silicique qui peuvent être facilement décomposées par les acides, la marche de l'analyse est tout autre que pour celles qui ne sont pas attaquées par les acides. Dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 639), on a indiqué quelles sont, parmi les combinaisons de l'acide silicique que l'on rencontre dans la nature, celles qui peuvent être décomposées par les acides et quelles sont celles de ces combinaisons qui résistent plus ou moins à l'action des acides.

Dosage et séparation de l'acide silicique dans les combinaisons qui peuvent être décomposées par les acides.

L'analyse des silicates qui sont décomposés par les acides est beaucoup plus simple que celle des silicates qui ne sont pas décomposés par les acides. Pour décomposer ces combinaisons, on emploie ordinairement l'acide chlorhydrique à l'état étendu dans quelques cas, mais, dans quelques cas aussi, à un état de plus grande concentration ; c'est seulement dans un petit nombre de cas que l'on doit employer l'acide nitrique ou l'acide sulfurique. Bien que la plupart des combinaisons de l'acide silicique puissent être décomposées par l'acide sulfurique lorsqu'on les fait digérer avec cet acide après les avoir préalablement réduites à un état de très grande division, on ne se sert que rarement de cet acide parce que son emploi présente différents inconvénients. L'emploi de l'acide nitrique peut avoir des effets fâcheux dont il sera question plus loin.

Les silicates qui se prennent en gelée par l'action des acides ou qui se dissolvent dans les acides (ANALYSE QUALITATIVE, page 638), peuvent très facilement être décomposés. Il doit être question d'abord de l'analyse de ces silicates.

Après avoir enveloppé dans du papier le silicate à analyser, on le concasse d'abord avec soin dans un mortier de fer ou bien sur une enclume ou mieux dans un mortier d'acier. On est ensuite dans l'habitude de le réduire en poudre aussi fine que possible dans un mortier d'agate sans y

ajouter de l'eau. Mais il vaut mieux éviter l'emploi du mortier d'agate ou de calcédoine. En effet lorsque le silicate est tant soit peu dur, on peut, en le broyant dans le mortier, détacher une partie de la matière du mortier. On peut bien considérer ce qui s'est détaché comme de l'acide silicique pur, mais la quantité de l'acide silicique contenu dans le silicate se trouve augmentée ainsi. Ce n'est que lorsque le silicate à analyser est beaucoup moins dur que la matière du mortier, que l'on ne doit pas craindre qu'il s'en détache une petite quantité. Les minéraux d'une grande dureté ne doivent donc être pulvérisés que dans un mortier d'acier. On tamise la poudre au travers d'une fine baptiste, ce qui permet de l'obtenir à un état de plus grande ténuité.

On peut, pour réduire à un état de grande division ces silicates qui sont d'une grande dureté, se servir d'un mortier dont toutes les parties soient d'un acier très fin et soient très bien polies. Elles doivent de plus bien s'adapter les unes dans les autres.

Dans la figure 15 ci-jointe qui représente la coupe d'un pareil mortier, le pilon F s'emboîte dans l'espace annulaire DE de manière à se mouvoir de haut en bas. On place sur la plate-forme de la partie AB les segments de silicate que l'on veut pulvériser et on pousse le pilon au moyen d'un léger coup de marteau. On soulève alors légèrement le pilon et on y applique un nouveau coup de marteau. Si l'on continue à opérer ainsi, en ayant soin de tourner quelquefois le pilon autour de son axe, le silicate qui est ainsi concassé, s'étale sur toute la surface intérieure du mortier, et, en même temps que la partie annulaire empêche qu'il ne se produise de perte, la poudre est amenée à une grande ténuité; on la passe alors au travers d'une fine baptiste.

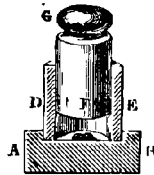


Fig. 15.

La poudre ainsi obtenue peut être souillée d'une quantité excessivement petite de fer qui a pu se détacher de la masse du mortier. Dans l'analyse des silicates dont il est ici question, cette petite quantité de fer ne peut pas être séparée de la poudre au moyen d'un acide faible. Ce n'est que lorsque la poudre du silicate ne peut pas être attaquée ou ne peut être attaquée que difficilement par les acides qu'il est possible d'en séparer de petites quantités de fer par la digestion avec de l'acide chlorhydrique étendu. Dans tous les cas, la quantité du fer qui s'est ainsi détaché des parois du creuset est excessivement faible lorsque l'acier qui constitue la matière du mortier est d'une bonne qualité.

On dessèche la poudre à 100 degrés dans un petit creuset de platine, afin d'en séparer toute trace d'humidité, avant de la peser. A cette température, la plupart de ces minéraux ne perdent pas l'eau de cristallisation qu'ils peuvent contenir. Un petit nombre d'entre eux seulement, comme la laumontite par exemple, perdent leur eau de cristallisation à cette température; on doit les dessécher à une température plus basse ou mieux ne pas les dessécher du tout. (Même lorsqu'on la maintient

pendant quelque temps à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique concentré, la laumonite perd une partie de son eau qu'elle peut cependant absorber de nouveau lorsqu'elle se trouve en contact avec l'air humide.) On ne doit pas conseiller de dessécher la poudre à une température plus élevée que le point d'ébullition de l'eau, parce que, non-seulement l'eau, mais encore d'autres parties constituantes volatiles pourraient être chassées ainsi. Après avoir desséché la poudre, on en détermine le poids.

Si l'on veut déterminer la proportion d'eau que peut contenir le silicate, on le chauffe jusqu'au rouge et on le pèse après le refroidissement. Mais on doit conseiller d'exécuter cette expérience sur une quantité spéciale du silicate à analyser et de choisir pour cela, non une poudre fine, mais des morceaux entiers du minéral que l'on a préalablement desséchés aussi à une température de 100 degrés avant de les peser. Par la calcination, la plupart des silicates qui contiennent de l'eau et qui sont facilement décomposables, perdent la propriété de pouvoir être facilement décomposés par les acides. Ceux qui déterminent ainsi la production d'une masse gélatineuse, perdent cette propriété par la calcination, et les acides en séparent l'acide silicique à l'état pulvérulent et non à l'état gélatineux.

Après avoir pesé la poudre du silicate sans la calciner, on la transvase dans un verre, puis on l'agite au moyen d'une baguette de verre, avec de l'eau de manière à en former une bouillie uniforme en ayant soin de bien écraser toutes les portions de la poudre qui se sont rassemblées en grumeaux et de mélanger le tout bien uniformément avec l'eau. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique de moyenne concentration (qui ne soit pas fumant), on agite continuellement avec la baguette de verre et on continue jusqu'à ce que la décomposition soit terminée. Tant qu'il reste encore du silicate non décomposé que l'on écrase au moyen de la baguette de verre contre les parois et contre le fond du vase, on entend un craquement désagréable; lorsque ce craquement cesse de se faire entendre, cela indique que l'opération est terminée.

La décomposition est toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur qui, toutefois, est d'autant plus faible que l'acide chlorhydrique employé est plus étendu.

On traite ordinairement tout de suite la poudre du silicate par l'acide chlorhydrique et on n'agit ordinairement que dans les premiers instants de l'opération; on ne doit cependant pas conseiller d'opérer ainsi. Si on le fait, il se forme très rapidement une masse gélatineuse qui est souvent si épaisse que, en retournant le vase, elle ne s'en détache pas; mais cette masse gélatineuse si épaisse enveloppe souvent des portions de la poudre de silicate qui n'ont pas été décomposées et qui se trouvent préservées ainsi contre l'action d'un excès même considérable d'acide chlorhydrique. Lorsqu'on étend d'eau la masse gélatineuse qui s'est formée et lorsqu'on écrase avec une baguette de verre contre les parois du vase l'acide silicique qui s'est séparé, on entend souvent avec netteté le craquement que nous

avons indiqué plus haut ; mais, lors même qu'on ne pourrait pas entendre ce craquement, on ne pourrait pas être sûr que le silicate a été complètement décomposé, parce qu'il a pu se former d'autres combinaisons (des silicates acides) qui ne déterminent la production d'aucun craquement lorsqu'on les écrase contre les parois du vase et qui ne peuvent souvent être décomposées que difficilement lorsqu'elles ont pris naissance. Le mode de décomposition que nous avons indiqué pour la décomposition des silicates qui sont très facilement décomposables, doit donc être préféré au mode ordinaire.

Quelques silicates qui, en se décomposant, donnent de l'acide silicique à l'état gélatineux, doivent cependant être traités par l'acide chlorhydrique concentré pour pouvoir être décomposés ; pour d'autres même, comme la tschekkinite par exemple, il est nécessaire d'opérer à une température un peu élevée.

Quelquefois on ne peut même pas arriver, par ce mode de décomposition, à ce que le craquement indiqué cesse entièrement lorsqu'on agite, bien que le silicate vienne se ranger parmi les silicates qui sont très facilement décomposables par l'action des acides. Cela indique que le silicate n'était pas entièrement pur, mais qu'il était mélangé avec un autre silicate qui résiste mieux à l'action des acides. Ce cas n'est pas rare ; en effet les silicates à analyser ne peuvent souvent pas, même en opérant avec le plus grand soin, être entièrement séparés de la roche dans laquelle ils se trouvent, et, lorsque cette roche est de nature feldspathique ou de nature quartzreuse, ces parcelles ne sont pas attaquées ou ne sont attaquées qu'excessivement peu par l'acide chlorhydrique. On peut souvent séparer mécaniquement par lévigation et par décantation l'acide silicique provenant du silicate décomposé des parcelles de silicate non décomposé ; mais on n'y réussit jamais complètement et la séparation est d'autant plus incomplète que la poudre employée à l'analyse était plus fine ; il vaut donc mieux, après en avoir déterminé l'acide silicique, les séparer par l'ébullition avec une dissolution de carbonate de soude, d'une manière qui sera indiquée plus loin.

On ajoute ensuite de l'eau à la masse gélatineuse et on la transvase dans une capsule de porcelaine dans laquelle on l'évapore jusqu'à siccité. L'évaporation d'une grande quantité d'une liqueur peut présenter, dans ce cas, des difficultés, si on ne l'opère pas au bain-marie. Si l'on effectue d'abord l'évaporation à feu nu au-dessus d'une lampe, une partie de l'acide silicique gélatineux qui se sépare, peut facilement être projeté. Par l'évaporation au bain-marie, on évite complètement les projections. On a déjà indiqué page 841 que, vers la fin de l'évaporation, la masse doit être chauffée seulement au bain-marie et ne doit pas être desséchée à une température élevée.

Au lieu d'une capsule de porcelaine, on pourrait très bien employer une capsule de verre ou une capsule de platine dans laquelle l'évaporation s'opère plus rapidement et dans laquelle on a moins à craindre qu'il ne se

produise de prime abord une projection. Mais, même pour de très petites quantités de manganèse, de cerium et d'autres substances dont on ne suppose pas la présence dans le silicate à analyser, il peut se séparer de l'acide chlorhydrique une certaine quantité de chlore, en sorte que le platine peut être attaqué ; il est donc préférable d'effectuer l'évaporation dans une capsule de porcelaine ou dans une capsule de verre, si l'on n'est pas complètement sûr de l'absence de toute espèce de substance qui pourrait déterminer la mise en liberté du chlore.

Lorsque, sur la fin de l'opération, on effectue l'évaporation au bain-marie, on doit agiter la masse avec une baguette de verre et la mettre en grumeaux que l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'odeur de l'acide chlorhydrique libre ne se fasse plus sentir. On s'aperçoit d'une manière bien nette que la masse est complètement sèche lorsqu'il ne s'y trouve plus de grumeaux qui, lorsqu'on les écrase, paraissent encore humides à l'intérieur, ce que l'on peut facilement reconnaître.

La décomposition complète de la masse évaporée est un résultat un peu difficile à atteindre lorsque le silicate contient beaucoup de chaux. Lorsque la quantité de chlorure de calcium contenue dans la masse évaporée est considérable, la dessiccation complète au moyen de la chaleur du bain-marie présente un peu de difficulté et exige en outre un temps assez long. Toutefois on peut réussir à effectuer complètement cette dessiccation en maintenant pendant longtemps la masse au bain-marie et en ayant soin d'écraser les grumeaux au moyen d'une baguette de verre. On ne doit pas, dans ce cas, se laisser aller à employer une température plus élevée que celle du bain-marie.

Quelques silicates naturels qui ont été indiqués dans la première partie (ANALYSE QUALITATIVE, page 638), ainsi que tous les silicates obtenus artificiellement par voie humide, lorsqu'ils n'ont pas été desséchés, se dissolvent complètement dans les acides sans laisser déposer de l'acide silicique gélatineux ; mais si l'on évapore leurs dissolutions acides, ces dissolutions se prennent en gelée lorsqu'elles sont arrivées à un certain degré de concentration ou même lorsqu'on les chauffe. Lorsqu'on veut faire l'analyse de ces silicates, on évapore au bain-marie leur dissolution acide et on se conforme ensuite, pour le reste de l'opération, aux indications détaillées qui ont été données précédemment.

Lorsque la masse desséchée est complètement refroidie, on l'humecte uniformément avec de l'acide chlorhydrique de moyenne concentration, ainsi que cela a déjà été indiqué page 841 ; on laisse le tout en contact pendant un quart d'heure ou une demi-heure sans chauffer ; on y ajoute alors de l'eau, puis on filtre pour séparer des bases qui sont dissoutes dans l'acide chlorhydrique l'acide silicique qui s'est déposé. Il est bon de verser de l'eau chaude sur la masse et de laisser l'acide silicique se bien déposer avant de filtrer. Si on porte tout de suite l'acide silicique sur le filtre avec une petite quantité d'eau, la liqueur coule souvent très lentement au travers du filtre.

On doit, en se servant des barbes d'une plume, détacher avec beaucoup de soin l'acide silicique pour le faire passer sur le filtre. Comme cet acide silicique à l'état humide est transparent, c'est seulement après la dessiccation complète que l'on peut voir si une petite quantité d'acide silicique est encore restée adhérente à la capsule. L'emploi d'une capsule de platine ou d'une capsule de verre est donc préférable sous ce rapport que l'on peut y découvrir d'une manière très nette toute trace d'acide silicique qui peut y adhérer.

Il arrive souvent que, lorsqu'on a décomposé par l'acide chlorhydrique un silicate facilement décomposable, on verse de l'eau sur la masse gélatineuse provenant de cette décomposition et on recueille immédiatement sur un filtre l'acide silicique qui s'est séparé, sans évaporer le tout jusqu'à siccité de la manière indiquée. Ce mode d'opérer a cependant plusieurs inconvénients. D'une part, l'acide silicique n'est pas aussi complètement séparé ; en effet, bien que la quantité d'acide silicique qui reste dissoute, soit souvent excessivement peu considérable, il existe cependant, ainsi que nous l'avons déjà remarqué précédemment, des silicates qui se dissolvent complètement dans l'acide chlorhydrique, et tous les silicates obtenus artificiellement possèdent cette propriété lorsqu'il y a peu de temps que leur précipitation a eu lieu ; d'autre part, la séparation de l'acide silicique par filtration devient en outre excessivement difficile lorsqu'on a négligé d'effectuer préalablement l'évaporation. Souvent lorsqu'on n'a pas laissé l'acide silicique se déposer complètement, la filtration se trouve entravée à ce point qu'un jour entier ne suffit pas pour que la liqueur s'écoule entièrement du filtre. Par l'évaporation jusqu'à siccité, on peut éviter complètement cet inconvénient ; de plus, le lavage de l'acide silicique s'opère alors très facilement. Dans la calcination de l'acide silicique, on ne doit pas négliger les précautions indiquées page 841.

Comme les oxydes que l'on rencontre à l'état de combinaison avec l'acide silicique, sont pour la plupart facilement solubles dans l'acide chlorhydrique, ils se trouvent dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique. Si la combinaison contient des quantités considérables d'oxyde de plomb ou d'oxyde d'argent, elle doit être traitée par l'acide nitrique et non par l'acide chlorhydrique ; en effet, si l'on employait ce dernier, une grande partie du chlorure de plomb et tout le chlorure d'argent resteraient à l'état insoluble avec l'acide silicique. Toutefois les silicates qui donnent une masse gélatineuse lorsqu'on les décompose par les acides, ne contiennent que rarement une quantité considérable de ces deux oxydes ; ils ne se présentent fréquemment que dans les silicates préparés artificiellement. Dans la plupart des cas, ces silicates, après avoir été réduits en poudre fine, peuvent être décomposés complètement par la digestion à chaud avec de l'acide nitrique ; cependant, lorsqu'on opère ainsi leur décomposition, l'acide silicique s'en sépare à l'état de poudre et non à l'état gélatineux.

Beaucoup de silicates naturels contiennent de très petites quantités de

quelques oxydes métalliques, et notamment d'oxyde de cuivre, d'oxyde de plomb et d'oxyde d'étain. Bien que la quantité de ces oxydes soit souvent presque impondérable, il est bon d'en effectuer la séparation et d'en reconnaître la présence. On n'en a pas tenu compte dans la plupart des cas; cependant, lorsque l'analyse n'a pas simplement un but industriel, mais présente aussi un but scientifique, il est important de déterminer la quantité réunie de ces oxydes, si l'on ne peut pas, à cause de leur faible proportion, les séparer les uns des autres, et de les essayer au chalumeau. On rencontre aussi très fréquemment, et même bien plus fréquemment qu'on ne le croit, de très petites quantités d'acide titanique dans les silicates naturels. Il sera question plus loin de la séparation de cet acide qui présente de grandes difficultés.

Il est surtout d'une grande importance, pour la théorie de la formation des silicates naturels, de déterminer ces petites quantités d'oxydes métalliques; en effet elles permettent souvent de tirer sur ce sujet des conclusions importantes. Dans toutes les analyses scientifiques des silicates, on ne doit donc pas négliger de traiter par l'hydrogène sulfuré la liqueur acide filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique. Mais, comme la quantité de ces oxydes est ordinairement très faible, il est nécessaire d'ajouter une quantité d'une dissolution d'hydrogène sulfuré suffisante pour que la liqueur sente une faible odeur d'hydrogène sulfuré. On place alors sur le vase une plaque de verre qui le recouvre bien et on le laisse reposer pendant quelque temps de préférence dans un endroit qui se trouve à une chaleur très modérée.

Par l'addition d'une certaine quantité d'hydrogène sulfuré, il se produit ordinairement un trouble, même lorsqu'il ne se trouve dans la liqueur aucune trace des oxydes indiqués, ce qui vient de ce que la liqueur contient du sesquioxyde de fer qui est transformé en protoxyde de fer et de ce qu'il se sépare en même temps du soufre. Ce soufre est du reste d'une couleur légèrement brunâtre lorsqu'il contient à l'état de sulfures les métaux des oxydes indiqués. Après que l'on a laissé à la liqueur le temps de s'éclaircir, on la filtre. Si son volume est considérable et si la quantité du dépôt n'est que peu considérable, on peut décanter la liqueur claire, recueillir le faible dépôt sur un filtre très petit et effectuer le lavage de ce dépôt au moyen d'une eau qui tienne en dissolution de l'hydrogène sulfuré.

Après avoir fait dessécher le précipité, on le calcine dans un petit creuset de porcelaine au contact de l'air; par cette calcination, les sulfures dont la quantité est très faible, sont complètement transformés en oxydes. On détermine leur poids. Dans la plupart des cas, ce poids ne s'élève qu'à un petit nombre de milligrammes, même lorsqu'on a employé pour l'analyse plusieurs grammes de silicates. Avec l'aide du chalumeau, on peut encore, dans ce petit nombre de milligrammes, reconnaître la présence du cuivre, du plomb ou de l'étain, ou même de tous ces métaux, en réduisant le tout par la soude sur le charbon, surtout si l'on a soin d'ajouter une très petite quantité de borax; on reconnaît alors la présence du plomb au dépôt d'oxyde de plomb qui se produit lorsqu'on chauffe la matière à la flamme

intérieure (ANALYSE QUALITATIVE, page 134); on peut s'assurer de la présence du cuivre en dissolvant le tout dans le sel de phosphore et en traitant la perle par la flamme intérieure (ANALYSE QUALITATIVE, page 157); on peut enfin se convaincre de celle de l'étain en ajoutant le métal réduit à une perle de sel de phosphore qui tient en dissolution une très petite quantité de bioxyde de cuivre, à ce que ce dernier est alors réduit à l'état de protoxyde (ANALYSE QUALITATIVE, page 241). Il peut encore se trouver quelquefois de l'arsenic et du tungstène dans les sulfures obtenus.

Si la quantité d'oxydes métalliques obtenue s'élève à une valeur plus élevée, si elle s'élève par exemple à quelques centigrammes, on doit chercher à en opérer la séparation du moins approximative. Dans ce but, on s'efforce de dissoudre ces oxydes dans un acide, et de préférence dans l'acide chlorhydrique; on sature ensuite par l'ammoniaque et on ajoute du sulfure d'ammonium qui dissout le sulfure d'étain, pourvu que l'on ait soin de chauffer légèrement; on évapore la dissolution et on calcine avec précaution la masse desséchée, ce qui donne l'oxyde d'étain (page 393). On effectue la séparation du plomb et du cuivre en traitant par l'acide nitrique les sulfures non dissous. L'oxyde de cuivre et une partie de l'oxyde de plomb se dissolvent ainsi, tandis qu'il reste comme résidu insoluble du sulfate de plomb et du soufre. On opère, sans filtrer, la séparation de ces deux oxydes au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool (page 262) et on transforme le sulfate de plomb auquel on a préalablement ajouté du soufre, en sulfure de plomb par la calcination dans un courant de gaz hydrogène (page 225). On précipite au moyen d'une dissolution d'hydrogène sulfuré l'oxyde de cuivre dissous et on le détermine également à l'état de sulfure de cuivre (page 256). Si les oxydes résistent à l'action dissolvante de l'acide chlorhydrique, on les fait fondre dans un petit creuset de porcelaine avec un mélange de carbonate de soude et de soufre (page 392).

Dans la liqueur filtrée et séparée des sulfures, le sesquioxyde de fer a été réduit à l'état de protoxyde. Ce dernier doit être transformé de nouveau par oxydation en sesquioxyde. Toutefois on ne doit pas conseiller d'opérer cette oxydation au moyen de l'acide nitrique, s'il existe encore des oxydes alcalins dans la dissolution et si on doit en chasser des sels ammoniacaux. En effet lorsqu'il se volatilise du chlorure d'ammonium mélangé avec du nitrate d'ammoniaque, il peut arriver qu'il se produise une légère détonation ou du moins une perte d'oxydes alcalins fixes. On doit par suite opérer de préférence la transformation du protoxyde de fer en sesquioxyde de fer au moyen de l'eau de chlore dont on ajoute un volume convenable et on laisse le tout en contact dans un endroit modérément chaud, jusqu'à ce que l'odeur du chlore libre ait disparu.

La marche que l'on doit suivre dans la détermination quantitative des bases qui étaient combinées avec l'acide silicique, peut être facilement déduite de ce que nous avons dit dans les chapitres précédents. On sursature par l'ammoniaque la liqueur acide; on chauffe jusqu'à ce que l'am-

moniaque libre se soit volatilisée. L'alumine et le sesquioxyde de fer sont ainsi complètement précipités. On recueille le précipité sur un filtre et on le traite conformément à ce qui a été expliqué page 148. On sépare en outre de la manière qui a été déjà indiquée précédemment la chaux de la magnésie et des petites quantités de protoxyde de manganèse ainsi que des oxydes alcalins.

On doit observer ici que la plupart des substances qui se sont séparées dans le cours de l'analyse, contiennent de très petites quantités d'acide silicique dont on doit opérer la détermination si l'on veut que les résultats de l'analyse soient complètement exacts. Cet acide silicique s'y trouve surtout lorsque, après la décomposition du silicate, on n'évapore pas le tout jusqu'à complète siccité et lorsque quelques grumeaux restent humides. Ces petites quantités d'acide silicique proviennent souvent de la cendre que l'on obtient par la combustion du filtre, ou bien des réactifs employés. Pour déterminer cet acide silicique, on calcine séparément ces substances; on les pèse, puis on les dissout dans l'acide chlorhydrique; l'acide silicique reste alors insoluble. On le recueille sur un filtre afin de le séparer de la dissolution, puis, après l'avoir lavé, on le calcine et on en détermine, lorsque cela est possible, le poids que l'on ajoute à celui de l'acide silicique qui avait été obtenu au commencement de l'analyse. En opérant de cette manière la dissolution de deux ou trois de ces substances, on obtient quelquefois de très petites quantités d'acide silicique qui, toutefois, s'élèvent en somme à moins de 1 pour 100 de la quantité de la combinaison que l'on a employée. On obtient surtout de l'acide silicique en redissolvant ainsi la magnésie lorsque la précipitation de cette dernière avait été opérée au moyen du carbonate de potasse. Mais, dans ce cas, cet acide silicique provient de ce qu'il existait une certaine quantité d'acide silicique dans le carbonate de potasse. Si l'on n'a pas employé cet oxyde alcalin, on n'obtient, en redissolvant la magnésie, qu'une très petite quantité d'acide silicique et souvent même on n'en obtient pas une trace. En redissolvant l'alumine et le sesquioxyde de fer, on obtient fréquemment une petite quantité d'acide silicique, mais en ce qui concerne la chaux obtenue, elle se dissout toujours sans laisser de résidu d'acide silicique.

On a déjà indiqué dans la première partie (ANALYSE QUALITATIVE, page 640) que plusieurs silicates, tant naturels qu'artificiels, à l'état de poudre fine, sont décomposés par les acides de telle manière qu'ils ne forment pas de masse gélatineuse, mais que l'acide silicique s'en sépare sous forme de poudre. On a également indiqué en cet endroit que ces silicates ne sont généralement décomposés que difficilement par l'action des acides. Pour que leur décomposition ait lieu, il faut employer un acide chlorhydrique concentré que l'on doit laisser digérer pendant longtemps avec le silicate. L'acide silicique dont on a effectué la séparation de cette manière, est rarement pur et contient ordinairement encore des substances étrangères qui, toutefois, ne s'y trouvent qu'en petites quantités. Si l'on veut

faire l'analyse exacte du silicate, on ne doit donc pas négliger de soumettre encore cet acide silicique à une analyse ultérieure. Il sera question plus loin de la manière d'essayer l'acide silicique qui s'est ainsi séparé.

H. Deville prescrit de décomposer non par l'acide chlorhydrique, mais bien par l'acide nitrique, les silicates décomposables par les acides, en opérant cette décomposition dans une petite capsule de platine mince, à fond plat. On en effectue la tare pour pouvoir y peser la poudre du silicate.

Lorsque la décomposition est effectuée, on évapore le tout jusqu'à siccité et on chauffe peu à peu au bain de sable jusqu'à ce qu'une baguette de verre, humectée d'ammoniaque, ne produise plus de fumée blanche. Pendant que l'on chauffe, on recouvre la capsule de platine avec une lame de platine que l'on tare avec la capsule. On peut même sans inconvénient chauffer le tout un peu plus fortement jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs d'acide nitreux. Mais si le silicate contient beaucoup de manganèse, on doit chauffer plus longtemps, en continuant jusqu'à ce que la masse soit devenue uniformément noire.

On humecte ensuite le résidu de la dessiccation au moyen d'une dissolution concentrée de nitrate d'ammoniaque ; on chauffe le tout et on répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque libre. On ajoute alors de l'eau et on fait digérer le tout à une température peu élevée.

On recueille ensuite sur un filtre l'acide silicique qui s'est séparé, l'alumine et le sesquioxyde de fer qui, par l'action de la chaleur, ont perdu complètement leur acide, et le peroxyde de manganèse. On traite le résidu par l'acide nitrique qui doit dissoudre l'alumine et le sesquioxyde de fer ; l'acide silicique et le peroxyde de manganèse restent alors insolubles. S'il n'y a pas de manganèse l'acide silicique qui reste insoluble, doit être d'une couleur entièrement blanche.

Dans la dissolution nitrique, on sépare l'alumine du sesquioxyde de fer par la méthode qui a été décrite précédemment (page 150). *Deville* effectue la séparation du peroxyde de manganèse et de l'acide silicique au moyen de l'acide sulfurique avec addition d'une petite quantité d'acide oxalique et d'acide nitrique, et détermine dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique le sulfate de protoxyde de manganèse qui s'y trouve.

A la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique et des bases non dissoutes, on ajoute une goutte d'ammoniaque pour s'assurer si l'alumine et le sesquioxyde de fer ont été complètement séparés. Il ne doit pas se former ainsi de précipité et l'odeur de la petite quantité d'ammoniaque que l'on a ajoutée ne doit pas disparaître. On précipite dans la liqueur la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque ; on évapore la liqueur filtrée et séparée ainsi du précipité et on chauffe le résidu de la dessiccation pour en chasser les sels ammoniacaux ; on ajoute une petite quantité

d'eau et d'acide oxalique pur cristallisé pour transformer les nitrates en oxalates, puis en carbonates. On sépare ensuite les carbonates alcalins de la magnésie au moyen de l'eau chaude (page 57).

Cette méthode de *Deville* présente beaucoup d'avantages sur les méthodes antérieures. On a cependant expliqué page 126 qu'il est difficile de séparer de la manière indiquée le manganèse de la magnésie. Les avantages s'amointrissent encore par ce fait que l'on peut maintenant séparer d'une manière complète le sesquioxyde de fer et l'alumine de la magnésie au moyen de l'ammoniaque, tandis que, autrefois, lorsqu'on opérait la précipitation à la température ordinaire, le précipité contenait toujours un peu de magnésie et ne pouvait être obtenu exempt de chaux qu'avec difficulté.

Dosage et séparation de l'acide silicique dans les combinaisons qui ne peuvent pas être décomposées par les acides. Décomposition de ces combinaisons au moyen des carbonates alcalins.

L'analyse des silicates qui ne sont pas décomposés par les acides est plus difficile. Un petit nombre d'entre eux, comme le grenat, l'idocrase, l'épidot et l'axinite, après avoir été amenés à fusion au moyen d'un feu intense, peuvent, lorsqu'on les réduit ensuite en poudre fine, être décomposés complètement par l'acide chlorhydrique, et donner ainsi naissance à une masse gélatineuse (ANALYSE QUALITATIVE, page 642). La plupart d'entre eux ne peuvent toutefois être décomposés que lorsqu'ils ont été fondus avec un carbonate alcalin, après avoir été préalablement réduits en poudre fine ; il se produit ainsi un silicate qui est facilement décomposable par les acides.

On doit cependant dans cette analyse observer plusieurs précautions. On doit d'abord avoir soin que le silicate soit réduit en poudre aussi fine que possible avant de le faire fondre avec le carbonate alcalin ; en effet, sans cela, sa décomposition ne serait souvent pas complète. Dans la plupart des cas, il suffit de le broyer dans un mortier d'acier et de tamiser la poudre au travers d'une batiste fine. Mais on doit dans ce cas traiter d'abord la poudre par l'acide chlorhydrique étendu afin d'en séparer la quantité très petite de fer qui a pu se détacher du mortier par la pulvérisation et qui se trouve ainsi mélangée à la poudre.—Par la pulvérisation dans le mortier d'acier, on évite complètement toute introduction d'acide silicique étranger. Ce n'est que dans des cas très rares qu'il est nécessaire d'effectuer la lévigation de la poudre du minéral. On prélève une quantité de la poudre fine qui soit suffisante pour que l'on puisse en opérer l'analyse, on l'introduit dans un creuset de platine taré, et, après l'avoir desséchée à 100 degrés, on en détermine le poids ; quelques chimistes la calcinent souvent même jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de poids. Mais il est préférable de la dessécher seulement à 100 degrés pour ne pas avoir besoin de déterminer les parties constituantes dans un minéral qui ait été cal-

ciné, mais pour les déterminer seulement dans un minéral desséché. Si la substance contient du protoxyde de fer ou un autre oxyde dont la composition soit modifiée par la calcination, on ne doit pas calciner la poudre avant de la peser.

On mélange avec beaucoup de soin, dans le creuset de platine, qui ne doit pas être trop petit, la poudre avec 3 fois et demie à 4 fois son poids de carbonate de soude anhydre parfaitement pur, ou mieux avec un mélange de poids atomiques égaux de carbonate de soude et de carbonate de potasse. On effectue le mélange au moyen d'une petite baguette de verre qui est bien arrondie à l'une de ses extrémités, et on doit continuer jusqu'à ce que le mélange soit aussi intime que possible et jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer de petits grumeaux de poudre. La portion de la poudre qui reste adhérente à la baguette de verre doit être détachée au moyen des barbes d'une plume bien sèche.

Au lieu de carbonate de soude, on employait autrefois le carbonate de potasse; mais on ne peut ordinairement pas obtenir ce dernier aussi complètement exempt d'acide silicique que le carbonate de soude, et de plus il est hygroscopique.

Lorsque le mélange est bien opéré, on recouvre le creuset de platine d'un couvercle concave et on l'expose à une température rouge assez intense. Lorsqu'on peut produire au moyen d'une lampe une température suffisante, on peut opérer de cette manière la décomposition. Si l'on n'a pas soin de n'élever que très graduellement la température, l'acide carbonique qui se dégage pendant que l'on fait fondre ou que l'on chauffe la masse, peut déterminer des projections; si donc on emploie un creuset trop petit, il peut facilement se produire ainsi une perte.

Lorsqu'on peut employer un petit chalumeau à gaz, il est tout à fait convenable de chauffer le mélange dans un creuset de platine plus grand au moyen de ce chalumeau. On a besoin seulement de chauffer pendant dix minutes le creuset à une température rouge-blanc naissant, tandis que, avec une lampe à gaz ordinaire ou avec une lampe à alcool à double courant, la calcination doit être continuée pendant une demi-heure à trois quarts d'heure. Si l'on n'a pas de lampe ni de chalumeau à gaz, au moyen desquels on puisse obtenir une température suffisante, on doit chauffer dans un fourneau le creuset en l'entourant bien de charbon. On commence par exposer le creuset à une température peu élevée, puis on élève peu à peu la température, en ayant soin que le creuset reste exposé au rouge intense pendant une demi-heure ou une heure. Comme le creuset de platine peut subir par la calcination à un feu de charbon une détérioration qui vient de ce que quelques portions de ce creuset, et surtout le couvercle, se recouvrent d'une masse fondue qui est formée de l'acide silicique et des oxydes contenus dans la cendre du charbon, et qui ne peut être détachée que difficilement de la paroi extérieure du creuset, on place ce creuset dans un creuset de Hesse ou dans un creuset de terre qui ne doit pas avoir la forme conique ordinaire, mais qui doit avoir plutôt une forme

plus cylindrique, et que l'on recouvre d'un couvercle convenable. Au fond de ce creuset, on place un peu de magnésie afin que le creuset de platine ne s'incruste pas dans la masse du creuset de terre. En plaçant le creuset de platine dans un creuset de terre assez grand, on arrive à ce que le creuset ne se renverse pas lorsque les charbons sont brûlés.

Suivant que la combinaison à analyser contient une quantité plus ou moins grande d'acide silicique, la combinaison laisse dans le creuset, après la calcination, une masse qui est ou complètement fondue ou seulement agrégée. Si la combinaison contenait du manganèse, la masse calcinée est colorée ou bien en vert ou bien en vert-bleuâtre, suivant que la quantité de manganèse est plus ou moins grande. Après le refroidissement complet, on retourne le creuset au-dessus d'un verre et on cherche par une légère pression et une légère flexion à détacher la masse et à la faire tomber dans le verre. On y réussit très bien lorsque la masse est simplement agrégée; elle peut ordinairement alors se détacher du creuset en un seul morceau. On réussit moins bien à obtenir ce résultat lorsque la masse est fondue. Malgré le soin que l'on met à exercer une pression et une flexion sur le creuset, il reste ordinairement dans ce cas une certaine quantité de la masse dans le creuset. On retourne alors le creuset dans le verre sous l'eau de manière qu'il en soit complètement rempli. En opérant ainsi, la masse se délaye assez rapidement; en effet la dissolution saturée s'écoule continuellement et se rassemble au fond du verre. Sur les dernières portions de la masse calcinée qui sont encore restées dans le creuset, on verse un peu d'acide chlorhydrique étendu; elles se détachent alors facilement du creuset.

Dans la plupart des cas, le dégagement d'acide carbonique qui se produit par la calcination, détermine des soubresauts, surtout lorsqu'on a élevé trop rapidement la température; les parcelles de la masse qui sont ainsi projetées contre le couvercle du creuset, y adhèrent. On introduit alors également le couvercle dans l'eau et on traite par l'acide chlorhydrique la portion de la masse qui y est adhérente, en opérant comme pour la masse qui se trouvait dans le creuset.

Si l'on a recouvert ce creuset de platine d'un couvercle de platine qui soit un peu convexe, les parties projetées contre le couvercle du creuset se déposent entre le couvercle et le creuset et les soudent l'un à l'autre après le refroidissement avec une force telle qu'il devient difficile d'ouvrir le creuset. On ne peut souvent pas éviter alors une perte. On doit donc toujours employer un couvercle de platine concave.

Si la masse calcinée contient du manganèse, du cerium ou du chrome, on doit la délayer dans le creuset de platine avec de l'eau seulement, parce que les degrés plus élevés d'oxydation de ces métaux, en réagissant sur l'acide chlorhydrique, déterminent la séparation d'une certaine quantité de chlore qui attaquerait le creuset de platine; cela se présente même lorsque la combinaison à analyser contient seulement 1 à 2 pour 100 de protoxyde

de manganèse. La couleur verte de la masse calcinée permet de reconnaître la présence du manganèse.

La masse calcinée qui a été détachée ainsi et versée dans un verre, se trouve ordinairement en présence d'une quantité d'eau qui n'est pas encore suffisante ; on ajoute alors une plus grande quantité d'eau, de manière que la quantité d'eau s'élève à environ vingt ou trente fois celle de la masse calcinée et on laisse reposer le tout dans un endroit chaud ; c'est seulement ensuite que l'on rend la liqueur acide en y ajoutant de l'acide chlorhydrique. On doit avoir soin de n'ajouter l'acide que par petites portions pour éviter une trop forte effervescence et de recouvrir le verre d'une plaque de verre concave. Lorsque l'effervescence a cessé d'être vive, on place le verre dans un endroit chaud ; lorsque la digestion a duré un temps suffisant, tout est décomposé. — On ne doit du reste pas traiter immédiatement la masse calcinée par l'acide chlorhydrique, sans ajouter de l'eau ; en effet il se séparerait alors à la surface de cette masse de l'acide silicique gélatineux qui protégerait pendant longtemps la portion intérieure contre l'action de l'acide.

Une grande partie de l'acide silicique reste ordinairement à l'état insoluble, après la sursaturation par l'acide chlorhydrique, sous forme de légers flocons, tandis qu'une autre portion de cet acide se dissout dans la liqueur. Souvent aussi lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique, tout l'acide silicique se dissout ; c'est ce qui arrive surtout lorsqu'on a employé une grande quantité de carbonate alcalin et une très grande quantité d'eau pour détacher la masse après la calcination, ou lorsque la substance ne contient qu'une petite quantité d'acide silicique (ANALYSE QUALITATIVE, page 634).

Actuellement, on peut s'assurer d'abord si la substance à analyser a été complètement décomposée par la calcination avec un carbonate alcalin. Pour arriver à ce résultat, on écrase avec une baguette de verre la matière contre les parois et contre le fond du vase ; on peut reconnaître qu'il existe encore une certaine quantité de poudre non décomposée au craquement qui se fait entendre.

On évapore jusqu'à siccité la liqueur acide avec l'acide silicique qui s'en est séparé ; on observe ici toutes les précautions qui ont été indiquées page 845 pour l'évaporation des liqueurs qui proviennent de la décomposition des silicates par les acides. Lorsque la combinaison à analyser contient du manganèse, du cerium ou du chrome, on doit se garder d'évaporer la liqueur dans une capsule de platine ; on ne doit employer ici qu'une capsule de porcelaine ou une capsule de verre. On cesse d'évaporer lorsque la masse est complètement desséchée, ce que l'on reconnaît de la manière indiquée page 846.

Après le refroidissement, on humecte uniformément la masse desséchée avec de l'acide chlorhydrique et on laisse le tout en contact à la température ordinaire pendant une demi-heure ; on ajoute ensuite de l'eau à la masse ainsi humectée. Toutes les parties constituantes basiques de la sub-

stance se dissolvent ainsi, tandis que l'acide silicique reste insoluble. On le recueille sur un filtre et on le lave convenablement. La liqueur coule un peu lentement au travers du filtre; cependant si l'évaporation a été bien continuée jusqu'à complète siccité, l'acide silicique ne bouche pas les pores du papier. La filtration s'effectue surtout avec lenteur lorsqu'on n'a ajouté qu'une petite quantité d'eau à la masse évaporée et lorsqu'on n'a pas laissé l'acide silicique se déposer complètement. On dessèche complètement l'acide silicique; on le calcine avec précaution et on en détermine le poids. On l'essaye ensuite par une méthode qui sera indiquée plus loin.

La liqueur chlorhydrique, filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique, est ensuite traitée de la manière qui vient d'être indiquée page 849, lorsqu'il a été question de l'analyse des silicates qui sont décomposables par les acides. Si le silicate contenait du protoxyde de fer, ce dernier s'est complètement transformé en sesquioxyde pendant l'évaporation jusqu'à siccité de la dissolution chlorhydrique. — Dans les analyses de ce genre, on ne doit pas négliger d'ajouter d'abord à la liqueur une certaine quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré pour séparer sous forme de sulfures les quantités très petites d'oxydes métalliques qui pouvaient se trouver dans la combinaison. — Les substances que l'on a isolées dans ces analyses contiennent quelquefois de très petites quantités d'acide silicique qui doivent en être séparées et dont on doit toujours déterminer le poids lorsqu'on se propose d'obtenir par l'analyse des résultats tout à fait exacts. — Si la substance contenait du sesquioxyde de fer, ce sesquioxyde s'est transformé en protoxyde par l'action de l'hydrogène sulfuré. Ce protoxyde de fer doit alors, ainsi que je l'ai indiqué page 849, être transformé de nouveau en sesquioxyde au moyen de l'eau de chlore. Mais comme on ne peut déterminer dans la liqueur aucun oxyde alcalin fixe et comme on n'a pas de sels ammoniacaux à chasser par la calcination, on peut, dans le cas où l'on n'aurait pas d'eau de chlore, employer l'acide nitrique ou bien le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, et chauffer le tout.

Il est nécessaire, ainsi que je l'ai déjà indiqué page 846, d'humecter au moyen de l'acide chlorhydrique la masse desséchée, parce que, pendant la dessiccation et surtout vers la fin de cette dessiccation, lorsque la masse commence à devenir sèche, plusieurs substances perdent une portion de leur acide et deviennent ainsi partiellement insolubles dans l'eau. Cela se présente ici bien plus encore que dans l'analyse des silicates facilement décomposables par les acides. En effet, outre l'alumine, il peut se trouver surtout de la magnésie et du sesquioxyde de fer qui deviennent partiellement insolubles dans l'eau par la dessiccation: ces deux dernières substances ne se rencontrent toutefois que rarement et en petite quantité dans les silicates qui sont facilement décomposables par les acides. Lorsqu'ils ont été desséchés, on doit les humecter avec de l'acide chlorhydrique, pour qu'ils puissent ultérieurement se dissoudre dans l'eau que l'on ajoutera: en effet, la dissolution n'est pas complète lorsqu'on ajoute tout de suite à la masse desséchée de l'eau qui a été rendue légèrement

acide par l'addition d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. Lorsqu'il y a une grande quantité de sesquioxyde de fer, on obtient toujours alors de l'acide silicique d'une couleur rougeâtre qui est souillé de sesquioxyde de fer, ce qui n'a pas lieu lorsque, avant d'ajouter l'eau, on avait traité d'abord par l'acide chlorhydrique la masse desséchée. Si l'on a évaporé la masse au bain-marie, on n'a pas à craindre que l'acide silicique soit souillé de sesquioxyde de fer et d'alumine ; mais on doit le craindre lorsque, pour terminer la dessiccation, on a exposé la substance à une température plus élevée ; en effet, lorsqu'on analyse ainsi les silicates qui contiennent du fer, on ne peut souvent pas éviter d'obtenir un acide silicique rougeâtre, bien que l'on ait humecté la masse avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Dans les analyses très exactes, on est dans l'habitude d'évaporer jusqu'à siccité, avant de la jeter, la liqueur que l'on a séparée par filtration du phosphate ammoniaco-magnésien, pour s'assurer si la masse desséchée et humectée d'un peu d'acide chlorhydrique laisse encore comme résidu une petite quantité d'acide silicique lorsqu'on la dissout dans l'eau.

L'acide silicique paraît souvent sale avant d'être calciné, surtout lorsque, pendant l'évaporation, une petite quantité de poussière a pu arriver au contact de la masse. Mais il est complètement blanc après la calcination, lorsque, avant la calcination, il était pur.

Dosage des oxydes alcalins fixes dans les combinaisons qui contiennent de l'acide silicique.

Lorsqu'on a décomposé par la fusion avec un silicate alcalin une substance qui contient de l'acide silicique, on peut ensuite en déterminer de la manière ordinaire presque toutes les parties constituantes. Lorsque cependant la substance contient des oxydes alcalins fixes et lorsqu'on veut en effectuer la détermination, il est nécessaire d'opérer d'une manière tout autre. Nous n'indiquerons ici que les méthodes qui peuvent, lorsqu'on observe les précautions convenables, donner, dans la plupart des cas, des résultats exacts. On peut, pour arriver à ce résultat, décomposer la substance par le nitrate de baryte, par le carbonate de baryte, par le spath-fluor, par l'acide fluorhydrique, par le fluorure d'ammonium ou enfin par la chaux.

Décomposition des silicates au moyen du nitrate de baryte.

Ce mode de décomposition est le premier qui ait été employé autrefois pour déterminer les oxydes alcalins fixes dans les silicates qui ne sont pas décomposables ou sont difficilement décomposables par les acides. Nous en sommes redevables à *Valentin Rose*. Mais son application présente quelques difficultés ; c'est par cette raison que l'on a proposé plus tard d'employer le carbonate de baryte au lieu du nitrate. Le nitrate de baryte se décompose par la calcination, et la baryte pure qui se produit

ainsi, opère seule la décomposition du silicate. Mais comme, par la calcination, la baryte pourrait endommager le creuset de platine, on est forcé d'opérer la décomposition dans un creuset d'argent qui ne peut pas supporter une chaleur très intense. On mélange le silicate préalablement réduit en poudre fine avec le nitrate de baryte également pulvérisé. Ce dernier doit avoir été préalablement réduit en poudre fine parce que, lorsqu'il est en poudre grossière, il décrépite souvent avec force par la première action de la chaleur, ce qui peut facilement déterminer une perte. L'inconvénient le plus sérieux qui se présente dans la décomposition des silicates par le nitrate de baryte provient de ce que ce dernier, en se décomposant, se boursoufle fortement et peut facilement passer par-dessus les bords du creuset, lors même que ce dernier est assez grand. On se préserve très bien de cet accident en chauffant d'abord légèrement au-dessus d'une lampe dans un grand creuset une petite portion du mélange du silicate pulvérisé et du nitrate de baryte pulvérisé, et en chauffant ensuite plus fortement jusqu'à ce que la décomposition du sel soit complètement opérée et jusqu'à ce que la masse ait complètement cessé de se boursouffler. Après le refroidissement, on introduit dans le creuset une nouvelle quantité du mélange et on chauffe de la même manière qu'auparavant, en continuant à opérer ainsi jusqu'à ce que la totalité du mélange ait été introduite dans le creuset. On chauffe ensuite le creuset au-dessus de la lampe ou même dans un fourneau au moyen du charbon, de la manière qui a été indiquée page 853, aussi fortement que le creuset d'argent peut le supporter sans se fondre. Après le refroidissement, on traite la masse calcinée de la même manière qu'on la traiterait si, au lieu du nitrate de baryte, on avait employé le carbonate de baryte; nous examinerons un peu plus loin ce sujet avec détail. Mais il se présente ici un inconvénient qui est surtout sérieux. Lorsque, en traitant par l'eau, on a enlevé du creuset la plus grande partie de la masse et lorsqu'on a employé de l'acide chlorhydrique pour détacher des parois du creuset les dernières portions de la masse, l'acide silicique que l'on sépare ultérieurement, contient toujours du chlorure d'argent. On peut en séparer suffisamment ce dernier, en lavant d'abord l'acide silicique avec de l'eau et en le traitant ensuite par l'ammoniaque concentrée qui dissout le chlorure d'argent; toutefois, en même temps que le chlorure d'argent, il se dissout une petite quantité d'acide silicique. On doit donc, pour nettoyer le creuset, éviter l'emploi de l'acide chlorhydrique et tâcher de n'employer que de l'eau pure.

Les inconvénients que présente l'emploi de cette méthode sont si grands, qu'on ne s'en sert presque plus que pour la décomposition des silicates qui ne peuvent pas être réduits en poudre fine et ne peuvent pas par suite être mélangés intimement avec la substance décomposante. Parmi ces silicates, on doit ranger notamment les différentes sortes de micas qui ne peuvent être clivés que dans un seul sens. Les feuilles de micas aussi minces que possible que l'on obtient par le clivage, sont placées dans le creuset d'argent et recouvertes chacune d'une couche de nitrate de baryte en

poudre très fine; on opère ensuite de la manière qui a été indiquée précédemment.

Le creuset d'argent que l'on emploie pour les expériences de ce genre doit être très fort; en effet, si l'on employait un creuset mince, il pourrait, par la calcination, s'y produire de petites fentes par lesquelles une partie de la masse fondue passerait au dehors.

Décomposition des silicates au moyen du carbonate de baryte.

C'est à *Gehlen* que nous sommes redevables de cette méthode. Lorsqu'on veut l'employer, on doit préalablement réduire les silicates en poudre excessivement fine, et bien plus fine encore que lorsqu'on veut les décomposer par les carbonates alcalins. On mélange alors très intimement un poids déterminé de cette poudre dans un creuset de platine avec cinq ou six fois autant de carbonate de baryte pur. Toutefois il n'est pas nécessaire que la quantité de carbonate de baryte soit aussi considérable que *Gehlen* le prescrit. Le carbonate de baryte que l'on emploie, ne doit pas du reste avoir été obtenu par la précipitation de la dissolution d'un sel de baryte au moyen d'un carbonate alcalin fixe, parce qu'il pourrait retenir une petite quantité de ce dernier. Lorsqu'on veut s'en servir pour l'analyse des silicates, on doit le préparer en opérant la précipitation au moyen du carbonate d'ammoniaque.

Le mélange de la poudre avec le carbonate d'ammoniaque doit être opéré avec beaucoup de soin parce que c'est de cette circonstance que dépend le degré plus ou moins complet de décomposition du silicate. La combinaison est décomposée par le carbonate de baryte bien plus difficilement que par les carbonates alcalins, parce que les carbonates alcalins peuvent fondre, et que par suite, même lorsque le mélange est incomplet, le carbonate alcalin se trouve en contact avec toutes les particules de la poudre. Le carbonate de baryte ne fond pas, même lorsque la température s'élève jusqu'au rouge-blanc, mais il forme seulement avec la substance silicatée une masse agrégée. La masse s'agrège toutefois réellement mieux, lorsqu'on emploie une quantité de carbonate de baryte moindre que celle qui a été prescrite par *Gehlen*. D'après *Deville*, un peu moins même de 1 partie en poids (0,8) de carbonate de baryte est un poids suffisant pour décomposer 1 partie en poids d'un silicate qui présente la composition du feldspath.

Le grand avantage de cette méthode sur celle que nous avons décrite auparavant, consiste surtout à éviter l'emploi d'un creuset d'argent et à permettre d'employer un creuset de platine.

Lorsque le mélange est effectué dans le creuset de platine, on l'expose à une très haute température qui doit être bien plus élevée que celle qui est nécessaire lorsque, pour opérer la décomposition, on emploie les carbonates alcalins. La calcination peut très bien être opérée au moyen d'un petit chalumeau à gaz au moyen duquel on peut porter au rouge blanc la

masse contenue dans un creuset de platine, pourvu qu'il ne soit pas trop grand. Plus la chaleur est forte, plus la décomposition est complète : toutefois, si l'on a employé une grande quantité de carbonate de baryte, on peut craindre, d'après *Deville*, qu'en chauffant le tout à une température rouge blanc trop intense, il se volatilise une certaine quantité d'oxyde alcalin, et notamment de potasse. Lorsqu'elle est complètement refroidie, on traite la masse calcinée de la même manière que si on l'avait obtenue par la fusion de la combinaison avec les carbonates alcalins. On met cette masse dans un verre et on la fait digérer d'abord avec de l'eau, puis avec de l'acide chlorhydrique qui doit être exempt de toute trace d'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique doit du reste être étendu d'une quantité suffisante, et on ne doit pas en employer un trop grand excès parce que le chlorure de baryum qui se produit, se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique, surtout lorsque cet acide n'est pas étendu d'une grande quantité d'eau.

Après que la décomposition de la masse calcinée a été opérée par l'action de l'acide, on doit avoir soin de s'assurer s'il reste encore de la poudre qui n'ait pas été décomposée, ce qui arrive très souvent lorsque la substance n'a pas été mélangée très intimement avec le carbonate de baryte. Si la quantité de la poudre qui n'a pas été décomposée est très considérable, et si l'on peut disposer d'une quantité suffisante de la combinaison à analyser, on fait souvent très bien alors de recommencer l'analyse ou de calciner encore une fois avec du carbonate de baryte la portion de la poudre qui n'a pas été décomposée.

La quantité d'acide silicique qui est séparée par l'acide chlorhydrique est plus grande lorsqu'on a opéré la décomposition au moyen du carbonate de baryte que lorsqu'on l'a opérée au moyen des carbonates alcalins ; toutefois, une quantité considérable d'acide silicique reste toujours en dissolution dans la liqueur acide. Pour la séparer, on opère conformément à ce qui a été indiqué pages 845 et 855. On évapore la liqueur au bain-marie jusqu'à complète siccité. On humecte avec de l'acide chlorhydrique la masse desséchée et on laisse reposer le tout pendant une demi-heure, afin que l'acide puisse réagir convenablement. On ajoute ensuite de l'eau ; l'acide silicique reste alors insoluble. On ne doit du reste pas négliger d'en déterminer le poids, lors même que, par une autre analyse, on a déjà, en décomposant la substance à analyser au moyen d'un carbonate alcalin, déterminé la quantité d'acide silicique qu'elle contient. Si les poids des deux quantités d'acide silicique obtenues s'accordent, on peut être sûr que la substance a été décomposée par le carbonate de baryte aussi complètement que par les carbonates alcalins.

Dans la liqueur chlorhydrique filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique (après que l'on en a préalablement précipité à l'état de sulfure au moyen d'une dissolution d'hydrogène sulfuré les petites quantités d'oxydes métalliques, et après que, lorsqu'il y avait du fer, on a transformé de nouveau en sesquioxyde de fer au moyen de l'eau de chlore le protoxyde de fer

qui s'est produit), on précipite au moyen de l'acide sulfurique la baryte à l'état de sulfate de baryte. On doit toutefois se garder d'ajouter un grand excès d'acide sulfurique : en effet, moins l'excès d'acide sulfurique qui s'y trouve est considérable, plus la détermination ultérieure de la quantité d'oxyde alcalin peut être opérée facilement. On lave le sulfate de baryte obtenu, en ayant soin de continuer le lavage pendant longtemps lorsque la combinaison à analyser contient une quantité considérable de chaux. Si la quantité de chaux est très considérable, on ne doit pas laver le sulfate de baryte jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de sulfate de chaux, mais seulement jusqu'à ce que tout le sulfate alcalin se soit dissous.

On ajoute ordinairement à la liqueur filtrée de l'ammoniaque qui détermine la séparation du sesquioxyde de fer et de l'alumine, et on chauffe jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée. On fait bien de déterminer leurs quantités séparément et de les comparer avec les quantités qui ont été obtenues par l'autre analyse dans laquelle la substance a été décomposée au moyen des carbonates alcalins. Dans la liqueur filtrée, on précipite au moyen de l'oxalate d'ammoniaque le sulfate de chaux qui y est dissous, s'il y en a. S'il n'existait dans la combinaison, ni magnésie, ni protoxyde de manganèse, la liqueur que l'on a séparée par filtration du précipité ne contient comme parties constituantes fixes que les oxydes alcalins à l'état de combinaison avec l'acide sulfurique. On évapore la liqueur jusqu'à siccité et on calcine la masse desséchée ; les sels ammoniacaux se volatilisent ainsi, et il reste comme résidu du sulfate acide d'oxyde alcalin. S'il existait de la magnésie, on sépare très bien cette dernière des oxydes alcalins au moyen du carbonate d'ammoniaque (page 52).

Dans la calcination de la masse desséchée, on doit opérer avec le plus grand soin, parce que c'est précisément dans cette phase de l'opération qu'il peut s'opérer la plus grande perte d'oxyde alcalin. Outre le sulfate alcalin fixe, la masse desséchée contient du sulfate d'ammoniaque, du chlorure d'ammonium et de l'oxalate d'ammoniaque, lorsqu'on a précipité la chaux au moyen de ce dernier réactif. Le chlorure d'ammonium se volatilise par la calcination sans passer par la fusion ; la petite quantité d'oxalate d'ammoniaque est facilement décomposée et transformée en grande partie en carbonate d'ammoniaque qui peut être facilement chassé sans qu'il se produise une perte ; mais le sulfate d'ammoniaque fond par l'action de la chaleur et se met alors à bouillir. Il se produit ainsi des soubresauts assez forts qui peuvent déterminer une perte de sulfate alcalin fixe. Plus l'excès d'acide sulfurique que l'on a employé pour précipiter la baryte est faible, plus on opère facilement la séparation des sels ammoniacaux, parce qu'il n'existe alors qu'une faible quantité de sulfate d'ammoniaque. Pour calciner la masse desséchée, on emploie de préférence une grande capsule de platine dans laquelle on a préalablement évaporé la liqueur ; c'est dans une capsule de ce genre que la perte d'oxyde alcalin qui se produit par les soubresauts est la moins forte. Lorsque presque

tous les sels volatils sont expulsés, on détache avec de l'eau le résidu et on le transporte dans une petite capsule ou dans un petit creuset de platine préalablement taré ; on évapore jusqu'à siccité et on calcine. Comme le résidu n'est formé que de sulfate acide d'oxyde alcalin, on doit pendant la calcination y ajouter du carbonate d'ammoniaque à l'état solide (page 2) ; on obtient ainsi du sulfate neutre d'oxyde alcalin dont on détermine le poids ; de ce poids, on déduit ensuite par le calcul la quantité d'oxyde alcalin.

Comme il est difficile de déterminer exactement la quantité du sulfate alcalin fixe lorsqu'il y a en même temps du sulfate d'ammoniaque, on suit fréquemment dans les analyses de ce genre une marche différente. La liqueur chlorhydrique qui a été filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique, est additionnée de carbonate d'ammoniaque ; le carbonate de baryte est ainsi précipité avec l'alumine, le sesquioxyde de fer, etc. Si on évapore la liqueur filtrée et si on calcine la masse desséchée, on obtient ainsi l'oxyde alcalin à l'état de chlorure. Cette méthode ne donne cependant pas des résultats exacts. Comme, en effet, le carbonate de baryte n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau et comme il en existe une quantité assez grande, il s'en dissout une petite quantité pendant le lavage, surtout lorsque la substance est presque entièrement lavée et lorsque par suite le lavage est presque entièrement terminé. Par suite de la présence du chlorure d'ammonium dans la liqueur, le carbonate de baryte dissous est transformé en chlorure de baryum pendant l'évaporation, en sorte que le chlorure alcalin que l'on obtient comme résidu de l'évaporation, contient alors du chlorure de baryum. On peut du reste éviter la dissolution du carbonate de baryte, en ne se servant pas d'eau pure pour terminer le lavage, mais en se servant d'une eau qui tient en dissolution un peu de carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque libre (page 25) ; toutefois on ne se préserve pas complètement ainsi de cet inconvénient.

En traitant les silicates par un mélange de 3 ou 4 parties de carbonate de baryte et de 2 parties de chlorure de baryum, on peut, d'après *L. Smith*, les décomposer à une température beaucoup plus faible que lorsqu'on emploie le carbonate de baryte seul ; mais ce mélange n'effectue pas à beaucoup près la décomposition aussi bien qu'un mélange de carbonate de chaux et de chlorure d'ammonium. Il sera question un peu plus loin de la décomposition des silicates par ce procédé.

Décomposition des silicates au moyen de la chaux.

Au lieu du carbonate de baryte, *Deville* a proposé d'employer le carbonate de chaux pour opérer la décomposition des silicates qui ne peuvent pas être décomposés, ou ne peuvent du moins pas être décomposés complètement par les acides. Il est positif que la chaux présente sur la baryte des avantages essentiels, de sorte que l'on fera bien de se servir désormais de la chaux dans ce but. *Deville* s'est assuré que, lorsqu'on décompose un

silicate par une quantité de carbonate de chaux qui ne soit pas trop grande, de manière que l'oxyde alcalin du silicate reste encore combiné avec l'acide silicique, il ne se volatilise aucune trace d'oxyde alcalin à une température même suffisamment élevée pour que le platine entre en fusion; en effet on obtient le poids du silicate employé avec celui de la chaux du carbonate employé. Comme ce dernier perd déjà son acide carbonique à une température à laquelle il n'agit pas encore sur le silicate, le dégagement de cet acide carbonique ne produit aucun soubresaut, et on peut, pour opérer la fusion du mélange, employer un creuset de platine même très petit.

On doit employer un carbonate de chaux de la plus grande pureté. On peut le préparer en précipitant au moyen du carbonate d'ammoniaque une dissolution de chlorure de calcium cristallisé pur; *Deville* prescrit de dissoudre du marbre blanc dans l'acide nitrique, d'évaporer la dissolution jusqu'à siccité et de chauffer le résidu dans une capsule de platine, assez fortement pour qu'une petite quantité du nitrate de chaux soit décomposée, de le faire bouillir avec de l'eau, de filtrer la dissolution et de la précipiter après le refroidissement par le carbonate d'ammoniaque.

Après que le silicate a été pulvérisé dans un mortier d'acier, on lui enlève le fer au moyen d'un acide nitrique très étendu; on le lave; on le dessèche; puis on le calcine pour déterminer la proportion d'eau qu'il peut contenir. On l'introduit dans un creuset de platine très petit pesé d'avance (qui ne doit peser que 5 à 6 grammes lorsqu'on veut y décomposer 2 à 3 grammes de silicate). On met alors sur la poudre la quantité convenable de carbonate de chaux; on chauffe le tout jusqu'à 200 degrés pour en séparer l'humidité et on pèse. On mélange ensuite le tout avec beaucoup de soin à l'aide d'une petite spatule de platine; on chauffe au moyen d'une lampe jusqu'au rouge pour chasser l'acide carbonique du carbonate de chaux, et on fait fondre le mélange au moyen d'un petit chalumeau ou d'une autre lampe quelconque qui puisse produire une chaleur suffisante. La masse doit être fondue d'une manière entièrement uniforme et posséder le même poids que la masse pesée dont on a retranché toutefois l'acide carbonique du carbonate de chaux. Si le silicate contient des oxydes métalliques qui subissent une modification de poids par la calcination et par la fusion, cette modification est excessivement faible, parce que l'accès de l'air dans le petit creuset est très limité; elle peut toutefois être exactement démontrée par la comparaison du poids de la masse fondue.

Après la fusion, on enlève la masse du creuset, ce qui est difficile à opérer et ne réussit pas mieux lorsqu'on infléchit le creuset dans différentes directions. On pulvérise ensuite la masse et on la décompose par l'acide nitrique de la manière indiquée page 844. La poudre présente une grande tendance à se prendre en gelée par l'action des acides. Comme les morceaux entiers de la masse vitreuse que donne le minéral par la fusion avec la chaux, se prennent déjà en une masse gélatineuse par l'action des acides,

on pourrait introduire tout le creuset dans l'acide nitrique. Mais il faudrait un temps très long pour que l'acide pénétre jusqu'à l'intérieur de la masse fondue, et la décomposition complète demanderait plus d'heures qu'elle ne demande de minutes lorsqu'on emploie la poudre.

La masse fondue présente une composition uniforme dans toutes ses parties. On peut donc en préparer de grandes quantités lorsqu'on n'est pas sûr de trouver toutes les parties constituantes dans une seule analyse, ce qui du reste est très facile à exécuter.

Comme il n'est pas possible d'enlever du creuset la masse fondue et de la pulvériser sans qu'il se produise une perte, on prend un poids déterminé de la poudre pour en opérer l'analyse.

Plus la quantité de carbonate de chaux employée est grande, plus est élevé le degré de chaleur qui est nécessaire pour qu'il se produise une masse vitreuse, de composition complètement uniforme. *Deville* emploie seulement 0,3 à 0,4 d'une partie de carbonate de chaux pour décomposer 1 partie de roches feldspathiques ou de porphyres; 0,4 pour décomposer les minéraux feldspathiques; 0,5 à 0,7 pour décomposer les silicates qui contiennent beaucoup d'alumine comme la cyanite (0,8 à 1,0 pour décomposer les aluminates et le corindon).

L'analyse ultérieure de la masse décomposée par l'acide nitrique s'opère de la manière qui a été décrite précédemment page 845. Si le silicate contient de la chaux, on doit, après avoir déterminé dans la masse soumise à l'analyse la quantité de chaux, en retrancher celle qui a été ajoutée.

Lorsque, pour l'analyse, on suit cette marche, on doit surtout se préserver de deux inconvénients. Il est difficile même au moyen d'un petit chalumeau de produire cette température rouge-blanc qui est nécessaire pour que la masse fonde en un verre d'une composition complètement uniforme, et, de plus, il est difficile d'enlever la masse fondue du creuset de platine sans endommager fortement ce dernier. On évite cet inconvénient en apportant au mode d'opérer de *Deville* la modification qui a été indiquée par *L. Smith*. Suivant ce dernier, on mélange une partie du minéral préalablement réduit en poudre fine avec 5 parties de carbonate de chaux et de la moitié aux trois quarts d'une partie de chlorure d'ammonium pur, et on porte le mélange au rouge dans un creuset de platine au moyen d'une lampe. On ne fait pas fondre le mélange, mais on en détermine seulement l'aggrégation de manière qu'il forme une masse cohérente qui est seulement un peu fondue sur les bords; cette masse se détache très facilement et complètement du fond du creuset. Le silicate est du reste complètement décomposé. On ramollit la masse au moyen de l'eau chaude et on la décompose par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on évapore le tout en ayant soin de terminer l'évaporation au bain-marie, il faut un temps assez long pour amener à siccité la grande quantité de chlorure de calcium. On réussit cependant à opérer la dessiccation complète si l'on a soin d'écraser avec soin au moyen d'une baguette de verre les grumeaux qui se forment.

On sépare ensuite l'acide silicique de la manière ordinaire ; on sature par l'ammoniaque la liqueur acide que l'on en sépare ; on chauffe jusqu'à ce que l'ammoniaque libre se soit volatilisée. On sépare l'alumine et le sesquioxyde de fer précipité et on précipite dans la liqueur filtrée la totalité de la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. On trouve la quantité de chaux du minéral en pesant exactement la quantité de carbonate de chaux que l'on emploie pour opérer la décomposition, et en retranchant la proportion de chaux qui s'y trouve de la totalité de la chaux que l'on obtient par la décomposition de l'oxalate de chaux. On peut aussi déterminer par une deuxième analyse dans laquelle on a effectué la décomposition du minéral au moyen d'un carbonate alcalin la proportion de chaux que ce minéral contient. — Dans la liqueur séparée de l'oxalate de chaux, on détermine la quantité de la magnésie et des oxydes alcalins.

De nombreuses expériences ont démontré que ce mode de décomposition des silicates donne des résultats très exacts. Cette méthode présente aussi le grand avantage que l'on obtient les oxydes alcalins à l'état de chlorures et non à l'état de sulfates : elle doit donc être préférée à la décomposition au moyen du carbonate de baryte.

Smith a employé seulement sa méthode pour séparer par l'ébullition de la masse calcinée les oxydes alcalins à l'état de chlorures, ce qui est du reste difficile à effectuer complètement. Il conseille donc de calciner encore une fois le résidu insoluble avec du chlorure d'ammonium.

Décomposition des silicates au moyen du spath-fluor.

La méthode qui consiste à déterminer au moyen du spath-fluor la quantité d'oxydes alcalins fixes contenue dans les silicates qui ne peuvent pas être décomposés par les acides, a été proposée en premier lieu par *Berzelius* qui conseillait toutefois de ne l'employer que lorsqu'il n'était pas possible de préparer de l'acide fluorhydrique pur. On opère alors de la manière suivante. On mélange intimement dans une capsule de platine ou dans un creuset de platine un peu grand le silicate préalablement pulvérisé avec environ 5 fois son poids de spath-fluor, réduit en poudre fine, qui soit exempt de tout mélange de substances métalliques. On additionne ensuite le tout d'une quantité d'acide sulfurique concentré pur qui soit suffisante pour que la masse prenne la consistance d'une bouillie. Si on chauffe alors peu à peu la capsule de platine, il se dégage du gaz fluorure de silicium, et, s'il y a un excès de spath-fluor, il se dégage aussi du gaz fluorhydrique. On peut au moyen d'une lampe chauffer suffisamment. Pour chasser tout l'acide sulfurique libre, on élève la température jusqu'à ce que le fond du creuset de platine atteigne une température rouge faible. L'acide silicique de la substance à analyser se volatilise ainsi sous forme de gaz fluorure de silicium. S'il y avait en même temps de l'alumine, elle s'est combinée avec l'acide sulfurique ; toutefois, par l'action de la tem-

pérature rouge faible, une partie de l'acide sulfurique est chassée, en sorte que, lorsqu'on traite par l'eau, l'alumine reste en grande partie insoluble.

Mais comme il est souvent important d'en déterminer la quantité, on humecte uniformément avec de l'acide chlorhydrique concentré la masse faiblement calcinée dont on a séparé l'acide sulfurique libre, et on laisse réagir le tout à froid pendant une heure et même plus longtemps. On fait écouler avec l'aide de l'eau le tout dans un verre; on ajoute une plus grande quantité d'eau et on laisse digérer le tout à chaud pendant quelque temps. Le résidu qui reste insoluble, est surtout formé de sulfate de chaux; on le filtre et on le lave jusqu'à ce qu'il ne se produise plus dans la liqueur filtrée aucun précipité par l'action de l'ammoniaque.

On ajoute les eaux de lavage à la liqueur chlorhydrique filtrée; on sur-sature par l'ammoniaque; on chauffe jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée et on recueille sur un filtre le précipité qui s'est formé. Il contient la totalité de l'alumine et du sesquioxyde de fer. On détermine leurs quantités respectives, afin de les comparer avec celles que l'on a obtenues dans une autre analyse dans laquelle on a décomposé la substance par les carbonates alcalins. On doit cependant tenir compte ici de cette circonstance que le spath-fluor est souvent entremêlé de pyrite sulfureuse (*Schwefelkies*) et de pyrite cuivreuse (*Kupferkies*), en sorte qu'on trouve par l'analyse dans le minéral à analyser une quantité de fer qui est trop élevée.

Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'alumine et du sesquioxyde de fer, on précipite par l'oxalate d'ammoniaque la chaux du sulfate de chaux dissous. La dissolution que l'on sépare de l'oxalate de chaux contient les oxydes alcalins, ainsi que la magnésie lorsqu'il y en a; on l'évapore jusqu'à siccité et on calcine la masse desséchée; il reste comme résidu du sulfate acide d'oxyde alcalin que l'on traite encore par le carbonate d'ammoniaque. Dans cette analyse, la calcination de la masse desséchée présente peu de difficultés: en effet, la quantité de sulfate d'ammoniaque n'est ordinairement pas aussi considérable que lorsque la décomposition du silicate a été opérée au moyen du carbonate ou du nitrate de baryte.

La méthode qui consiste à décomposer les silicates par le spath-fluor, est plus convenable pour en extraire les oxydes alcalins que pour déterminer la quantité de ces mêmes oxydes.

Décomposition des silicates au moyen de l'acide fluorhydrique.

On peut trouver actuellement dans le commerce de l'acide fluorhydrique à un état suffisant de pureté. S'il n'en est pas ainsi, on le purifie de la manière qui a été indiquée dans la première partie (ANALYSE QUALITATIVE, page 808). C'est de la kryolithe que l'on retire l'acide fluorhydrique le plus pur. Pour décomposer les silicates, on n'a du reste pas besoin d'un acide qui soit complètement exempt de silicium; on peut donc le préparer également au moyen d'un spath-fluor qui ne soit pas entièrement exempt d'acide silicique. L'emploi de l'acide fluorhydrique présente sur l'emploi

du spath-fluor un grand nombre d'avantages ; en effet, lorsqu'on l'emploie, on peut, à part l'acide silicique, déterminer toutes les parties constituantes, même la chaux. Cette méthode que *Berzelius* a également proposée le premier, donne des résultats exacts que l'on atteint même en un temps plus court qu'en décomposant la substance par le carbonate de baryte ou par le spath-fluor ; en effet, dans ce dernier cas, le lavage de la grande quantité de sulfate de chaux en présence de laquelle on se trouve, dure très longtemps.

Lorsqu'on verse de l'acide fluorhydrique aussi concentré que possible et par suite de l'acide fluorhydrique fumant dans la capsule de platine sur le silicate préalablement réduit en poudre fine, l'action qui se produit est souvent si vive, que l'acide entre en ébullition et produit des soubresauts qui peuvent déterminer une perte si l'on opère la décomposition dans une capsule de platine très petite. En employant un acide fluorhydrique plus étendu, on évite cette action si vive, et si l'on chauffe légèrement, le silicate est alors dissous, suivant *A. Mitscherlich*, plus complètement que par l'acide fluorhydrique concentré. On ajoute avec précaution de l'acide sulfurique concentré pur, en ayant soin de ne l'ajouter que peu à peu, parce que, si la réaction était trop énergique, cela pourrait produire des soubresauts qui détermineraient une perte. On évapore peu à peu le tout jusqu'à siccité en chauffant d'abord très légèrement et en élevant ensuite peu à peu la température. Il se volatilise d'abord du gaz fluorure de silicium et du gaz fluorhydrique ; mais l'excès d'acide sulfurique ne se volatilise que lorsqu'on chauffe plus fortement, de manière que le fond de la capsule de platine soit très légèrement incandescent. Après le refroidissement, on humecte avec de l'acide chlorhydrique concentré la masse desséchée, et après avoir laissé cet acide réagir pendant un temps suffisant, on ajoute de l'eau qui dissout ordinairement toute la masse lorsque la décomposition a été complètement opérée. S'il reste un résidu, on ne doit pas le considérer comme étant de la poudre du minéral à analyser qui n'a pas été décomposée ; en effet, lorsque les silicates ne sont pas décomposés par les acides, la partie qui n'est pas décomposée présente quelquefois la même composition que le minéral à analyser, mais fréquemment aussi cela n'est pas (ce résidu peut souvent en outre contenir de la baryte ; en effet cette base a été trouvée dans quelques feldspaths). Lorsque par suite, après le traitement par l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, il reste un résidu insoluble dans l'eau, on doit le traiter par une grande quantité d'eau dans la capsule de platine même dans laquelle la décomposition a eu lieu, chauffer le tout et laisser bien déposer. Lorsque la liqueur est complètement éclaircie, on la décante, puis on filtre ; après avoir bien lavé le filtre, on l'incinère ; on dessèche à une température peu élevée le résidu humide et on le traite encore une fois comme précédemment par l'acide fluorhydrique, puis par l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. Ordinairement, tout est alors dissous ; quelquefois cependant, il reste un très faible résidu. Si l'on cherche à séparer par filtration la partie insoluble sans

avoir soin de chauffer et de bien laisser déposer, cette partie insoluble passe avec la liqueur au travers du filtre.

D'après *A. Mitscherlich*, on décompose plus facilement les silicates, sans qu'il reste après la décomposition aucun résidu insoluble dans l'eau en n'employant pas seulement un acide fluorhydrique qui ne soit pas trop concentré, mais en y ajoutant en outre de l'acide chlorhydrique. On traite d'abord le silicate par l'eau ; on y ajoute de l'acide chlorhydrique, puis de l'acide fluorhydrique dont la quantité doit être à peu près la moitié de celle de l'acide chlorhydrique. On chauffe le mélange presque jusqu'à l'ébullition, ce qui détermine la dissolution de toute la masse ; on ajoute de l'acide sulfurique ; on évapore jusqu'à siccité, puis on chauffe. Le résidu se dissout complètement dans l'eau bouillante. (Dans quelques cas cependant, une petite quantité de sulfate de baryte peut rester insoluble.)

D'après *A. Mitscherlich*, on peut opérer sans difficulté de cette manière non-seulement la dissolution des minéraux de nature feldspathique, mais aussi celle de l'hornblende et de la tourmaline. On peut opérer aussi de cette manière la dissolution des micas ; cependant leur décomposition présente quelques difficultés. Les micas, réduits par le clivage à l'état de lames aussi minces que possible, puis broyés dans un mortier d'agate, doivent être chauffés pendant un quart d'heure avec le mélange des acides à une température de près de 100 degrés dans une capsule de platine recouverte d'une lame de platine ; l'eau et les acides qui se sont évaporés, doivent être remplacés de temps en temps. Si le mica contient de l'oxyde de manganèse, la dissolution est de couleur brune.

On a déjà observé dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 643) que les différents silicates se comportent différemment à l'égard de l'acide fluorhydrique. Les silicates qui ne peuvent être décomposés que difficilement par cet acide, comme le feldspath et les minéraux analogues par exemple, doivent notamment être porphyrisés avec soin, et on doit, pour opérer leur décomposition, employer de l'acide fluorhydrique très concentré et très fumant. Plus un silicate résiste à l'action décomposante du carbonate alcalin, plus on doit supposer qu'il sera décomposé difficilement par l'acide fluorhydrique.

Après sa filtration, la dissolution sulfurique et chlorhydrique contient toutes les parties constituantes de la substance à analyser, à l'exception de l'acide silicique. On opère leur détermination analytique d'une manière conforme aux indications qui ont été données dans ce qui précède. On doit d'abord précipiter à l'état de sulfures au moyen d'une dissolution d'hydrogène sulfuré les petites quantités d'oxydes métalliques qui peuvent s'y trouver en dissolution et transformer ensuite de nouveau en sesquioxyde au moyen de l'eau de chlore le protoxyde de fer provenant de la réduction du sesquioxyde de fer qui se trouvait dans la dissolution ; lorsqu'il existe de la chaux dans la substance, on peut aussi en effectuer la détermination. — On peut trouver très bien et très exactement par cette méthode la quan-

tité des oxydes alcalins ; en effet, dans tous les cas, la quantité de sulfate d'ammoniaque qui doit être séparée du sulfate alcalin fixe ne peut être que très peu considérable.

Laurent a apporté à cette méthode de décomposition des substances silicatées au moyen de l'acide fluorhydrique une modification qui consiste à agiter la poudre du minéral avec de l'eau et à faire passer les vapeurs d'acide fluorhydrique au travers de la masse liquide ainsi obtenue. Cette modification ne paraît du reste, dans la plupart des cas, présenter aucun avantage sur l'ancienne méthode ; en effet, si l'on opère conformément aux indications de *Laurent*, il peut se déposer à l'intérieur du col de la cornue une petite quantité de poudre du minéral qui n'a pas été décomposée.

En général, l'emploi de l'acide fluorhydrique pour opérer la décomposition des silicates mérite d'être recommandé ; nous devons cependant observer que, dans l'avenir, ce réactif cédera de plus en plus la place au fluorure d'ammonium dont l'emploi pour la décomposition des silicates présente de grandes facilités d'exécution. Les résultats que l'on obtient par la décomposition au moyen de l'acide fluorhydrique, sont très exacts, surtout pour les substances silicatées qui peuvent être décomposées facilement et ne laissent pas de résidu insoluble.

Comme la décomposition des combinaisons silicatées au moyen de l'acide fluorhydrique présente de nombreux avantages sur les autres méthodes, on l'emploie souvent même pour les silicates dans lesquels les oxydes alcalins fixes n'entrent pas comme parties constituantes, et qui résistent à l'action de l'acide chlorhydrique. Mais il est bon dans ce cas de décomposer au moyen d'un carbonate alcalin une autre quantité de la combinaison silicatée, afin d'obtenir la quantité d'acide silicique directement et non par différence.

Décomposition des silicates au moyen du fluorure d'ammonium.

L'emploi du fluorure d'ammonium dont la préparation au moyen d'un acide fluorhydrique qui n'est même pas entièrement pur, a été décrite dans la première partie de cet ouvrage (*ANALYSE QUALITATIVE*, page 810), présente pour la décomposition des silicates plusieurs avantages sur l'acide fluorhydrique. L'action du fluorure d'ammonium paraît surpasser en énergie celle de l'acide fluorhydrique ; on peut en effet décomposer au moyen du fluorure d'ammonium quelques silicates qui opposent plus de résistance à l'action de l'acide fluorhydrique. Cependant il existe des minéraux, comme le zircon, qui ne sont pas décomposés complètement non-seulement par l'acide fluorhydrique, mais aussi par le fluorure d'ammonium.

On mélange dans une capsule de platine le silicate préalablement réduit en poudre fine avec sept fois autant de fluorure d'ammonium ; on y ajoute une très petite quantité d'eau, de manière que le tout soit de la consistance

d'une bouillie; on chauffe un peu pendant quelque temps, et lorsque la masse que l'on doit avoir soin de bien dessécher, est devenue sèche, on élève la température jusqu'au rouge sombre et on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus aucune vapeur. On traite le résidu par l'acide sulfurique et on évapore pour chasser l'excès d'acide sulfurique. Si les sulfates obtenus ne se dissolvent pas complètement dans l'eau avec l'aide de l'acide chlorhydrique et s'il reste un léger résidu qui ne soit pas décomposé, on peut en opérer la décomposition complète en lui faisant subir un nouveau traitement par le fluorure d'ammonium.

Pour opérer la volatilisation du fluorure d'ammonium et du fluorure de silicium, on n'a besoin que d'une température rouge faible. On ne doit pas conseiller de chauffer trop fortement; en effet lorsque le silicate contient de l'alumine, il se forme par la calcination à une température trop élevée un fluorure d'aluminium qui n'est décomposé que difficilement par l'acide sulfurique concentré.

La quantité de fluorure d'ammonium qui est nécessaire pour la décomposition des silicates, doit être déterminée d'après la quantité d'acide silicique qui s'y trouve : on ne doit du reste jamais employer moins de 7 parties de fluorure d'ammonium pour une partie de silicate. Lorsque, dans la décomposition des silicates au moyen du fluorure d'ammonium, il reste un résidu insoluble, cela provient presque toujours uniquement de ce que l'on n'a pas employé la quantité suffisante de fluorure d'ammonium. La décomposition incomplète du silicate peut encore provenir de ce que, lorsqu'on a chauffé le mélange de silicate et de fluorure d'ammonium préalablement humecté avec de l'eau et lorsqu'on a évaporé le tout jusqu'à siccité, on n'a pas eu soin de bien agiter, parce que le silicate se rassemble alors à la partie inférieure de la masse et échappe à l'action du fluorure d'ammonium. Il est donc nécessaire d'agiter avec une spatule de platine. Dans des cas très rares, il peut rester après la décomposition par l'acide sulfurique un résidu de sulfate de baryte.

Décomposition des silicates au moyen de l'hydrate de potasse ou de l'hydrate de soude
à une température rouge blanc.

Nous devons encore parler ici de l'analyse des substances silicatées qui résistent à l'action des carbonates alcalins. Parmi les combinaisons que l'on rencontre dans la nature, nous n'en connaissons qu'un petit nombre qui viennent se ranger dans cette catégorie. Ces substances sont caractérisées dans la plupart des cas par leur très grande dureté, sans que l'on puisse admettre cependant que le plus ou moins grand degré de dureté d'un silicate puisse être aucunement en relation avec son degré plus ou moins facile de décomposition par l'action des acides ou des carbonates alcalins à une température élevée.

Pour décomposer ces substances, on se sert ordinairement de l'hydrate de potasse dont l'emploi présente cependant de très grandes difficultés.

Autrefois, notamment dans le procédé de *Klaproth*, on n'employait pas l'hydrate de potasse à l'état sec, mais on traitait dans un grand creuset d'argent le minéral préalablement réduit en poudre très fine par une dissolution concentrée d'hydrate de potasse dont on connaissait la proportion de potasse ; on évaporait le tout jusqu'à siccité en agitant continuellement avec une spatule de platine, puis on calcinaït la masse. Cette opération ne peut être effectuée que dans un creuset d'argent : en effet le creuset de platine que l'on emploierait, serait fortement attaqué par l'hydrate de potasse. Pendant la calcination, la masse peut être exposée à des soubresauts ; aussi ne doit-on chauffer d'abord que légèrement et doit-on élever ensuite peu à peu la température. Lorsque la masse a cessé d'être en ébullition, on la calcine aussi fortement que le creuset d'argent peut le supporter. Il est de plus très difficile d'enlever du creuset la masse après la calcination ; nous devons ajouter en outre que si l'on emploie de l'acide chlorhydrique, l'acide silicique qui se séparera ultérieurement, contiendra de petites quantités de chlorure d'argent, ainsi que je l'ai déjà observé précédemment.

Berzelius a pu, en opérant de la manière suivante, éviter les graves inconvénients que présente l'emploi de l'hydrate de potasse. On mélange dans un creuset de platine avec trois fois son poids de carbonate de potasse ou de carbonate de soude la poudre de la substance à analyser que l'on a préalablement calcinée, puis pesée, et on pratique au milieu du mélange une cavité. On chauffe ensuite légèrement le creuset pendant un quart d'heure, en ayant soin de ne pas chauffer assez pour que la masse entre en fusion. On laisse refroidir, puis on place dans la cavité un morceau d'hydrate de potasse ou d'hydrate de soude. On chauffe de nouveau le creuset avec lenteur ; l'hydrate alcalin pénètre peu à peu dans la masse saline poreuse, sans qu'il y ait projection, ce qui aurait lieu sans cela lorsqu'il perdrait son eau. On élève la température, de manière que le creuset atteigne le rouge blanc. Lorsqu'on opère ainsi, le creuset n'est pas attaqué. On traite alors la masse calcinée de la même manière que lorsque la décomposition a été opérée par l'hydrate de potasse.

On ne peut pas nier que les hydrates alcalins décomposent plus facilement que les carbonates alcalins les silicates dont la décomposition est difficile à opérer. On s'est du reste assez généralement assuré que presque tous les silicates que l'on croyait ne pas pouvoir être décomposés complètement par les carbonates alcalins, comme par exemple le zircon, la cyanite, la staurolithe, l'andalousite, la sillimanite, etc., peuvent être décomposés par ces carbonates, lorsqu'ils ont été employés à un état de très grande division et lorsqu'on a favorisé la décomposition en chauffant le mélange à une température très élevée qui doit atteindre même le rouge blanc naissant et en l'y maintenant pendant quelque temps. L'emploi des carbonates alcalins présente le grand avantage que l'on peut employer un creuset de platine. Tous ceux qui connaissent les désagrémens qu'en

traîne l'emploi du creuset d'argent, préféreront toujours l'emploi des carbonates alcalins; ce n'est que dans les cas de nécessité absolue que l'on se décidera à employer le creuset d'argent.

Ces silicates qui sont décomposés difficilement par la fusion avec les carbonates alcalins, résistent ordinairement aussi à l'action décomposante de l'acide fluorhydrique. Pour y effectuer la détermination des oxydes alcalins, on peut employer avec avantage le fluorure d'ammonium ou bien les méthodes de *Deville* et de *L. Smith*.

Décomposition des silicates au moyen du bisulfate de potasse et de l'acide sulfurique.

En faisant fondre les silicates avec le bisulfate de potasse et en opérant de la manière qui a été indiquée page 63, on peut incontestablement décomposer un très grand nombre de silicates avec séparation d'acide silicique; mais ce sont surtout ceux qui peuvent être aussi décomposés par les acides dont on peut opérer ainsi la décomposition. Les minéraux qui résistent au contraire à l'action des acides, sont bien décomposés quelquefois par le bisulfate de potasse; mais leur décomposition est ordinairement incomplète. C'est ainsi que, par exemple, le feldspath et les minéraux analogues ne sont décomposés qu'en très petite quantité. Le bisulfate de potasse dont l'emploi présente de si grands avantages pour la décomposition des aluminates qui est si difficile à opérer, ne rend que peu de services dans l'analyse des silicates qui résistent à l'action des acides. En tous cas, cette méthode ne doit venir qu'après la décomposition au moyen des carbonates alcalins. On doit en outre tenir compte de cette circonstance que lorsque, après avoir traité par l'eau la masse résultant de la fusion du silicate avec le bisulfate de potasse, on sépare l'acide silicique qui est resté insoluble, on n'obtient pas ce dernier entièrement pur. Même après avoir été lavé, il présente souvent un poids beaucoup plus considérable que celui qu'il devrait avoir, et donne au chalumeau sur le charbon avec la soude dans la flamme intérieure une perle qui est ordinairement rouge (ANALYSE QUALITATIVE, page 501). On peut souvent laver un pareil acide silicique pendant quatorze jours avec de l'eau chaude avant que l'eau de lavage cesse de se troubler par l'action d'une dissolution d'un sel de baryte. Même après un lavage aussi prolongé, on peut reconnaître avec l'aide du chalumeau la présence de l'acide sulfurique dans l'acide silicique obtenu. On n'a pas déterminé par l'analyse la nature précise de cette combinaison d'acide silicique et de sulfate de potasse.

D'après *A. Mitscherlich*, on peut opérer la décomposition complète d'un très grand nombre de silicates qui résistent à l'action décomposante des acides et notamment de l'acide chlorhydrique, en les enfermant dans des tubes de verre avec un mélange de 6 parties d'acide sulfurique concentré et de 2 parties d'eau et en exposant le tout dans un bain d'air à une température d'environ 200 degrés. Lorsqu'on a eu soin d'amener préalablement les silicates à un état de très grande division, on opère ainsi dans la

plupart des cas leur décomposition complète; pour quelques silicates seulement, il reste un résidu qui toutefois est très peu considérable et cela arrive surtout lorsque l'acide silicique qui se sépare, se fixe à la partie inférieure du tube et préserve ainsi une petite quantité du silicate contre l'action de l'acide. Le verre du tube n'est pas attaqué. Quelque facilement que puisse s'opérer ainsi la décomposition des silicates, il peut se produire des explosions qui présenteraient des conséquences fâcheuses. A la pression ordinaire de l'atmosphère, les mêmes silicates ne sont décomposés que partiellement par le mélange d'acide sulfurique et d'eau.

Essai de l'acide silicique provenant de la décomposition des substances silicatées.

Lorsqu'on a obtenu l'acide silicique par une des méthodes que nous venons d'indiquer, on ne doit pas négliger de l'essayer pour voir s'il est réellement pur. On ne doit surtout pas omettre cette précaution dans l'analyse des silicates que l'on a décomposés au moyen de l'acide chlorhydrique et dont l'acide silicique se sépare à l'état pulvérulent et non à l'état gélatineux. On ne doit surtout pas oublier non plus de soumettre à un essai ultérieur l'acide silicique provenant des combinaisons silicatées qui ne sont décomposées qu'un peu difficilement par la calcination avec les carbonates alcalins.

La manière dont on opère ordinairement cet essai, consiste à faire fondre une petite quantité de l'acide silicique au chalumeau avec la soude sur le charbon. Si l'on obtient une perle claire, incolore, cela indique que l'acide silicique obtenu est entièrement pur ou du moins ne contient pas une très grande quantité de substances étrangères (ANALYSE QUALITATIVE, page 644).

Pour l'analyse des combinaisons silicatées qui peuvent être décomposées facilement par l'acide chlorhydrique et dont l'acide silicique se sépare à l'état gélatineux, on peut dans un grand nombre de cas se contenter de cet essai; en effet l'acide silicique obtenu est presque toujours pur. Mais, dans les autres cas que nous venons d'indiquer, on doit essayer avec beaucoup de soin l'acide silicique obtenu. Une quantité considérable d'alumine peut notamment se trouver encore mélangée à l'acide silicique. La proportion d'alumine contenue dans l'acide silicique peut souvent s'élever à 12 et même 15 pour 100, et cependant un acide silicique aussi impur, lorsqu'il a été fondu avec la soude, peut encore donner une perle claire.

Certaines combinaisons silicatées qui contiennent une très grande quantité d'alumine et une très petite quantité d'acide silicique à un tel point que la quantité d'oxygène du premier s'élève à un chiffre plus élevé que la quantité d'oxygène du second, peuvent bien être décomposées par la fusion avec un carbonate alcalin; mais si l'on en sépare l'acide silicique à la manière ordinaire, cet acide silicique contient encore une quantité assez considérable d'alumine et de sesquioxyde de fer. C'est ce qui arrive

notamment pour l'acide silicique qui se sépare de la cyanite, de la stauro-lithe et de l'andalousite, dans lequel la quantité d'alumine s'élève souvent bien au-dessus de 1 pour 100. Dans l'analyse des minéraux qui contiennent ainsi beaucoup d'alumine, on ne doit pas négliger de faire fondre encore une fois l'acide silicique obtenu dans une quantité considérable de carbonate alcalin et de traiter la masse fondue par l'acide chlorhydrique comme on le fait pour l'analyse des silicates; on doit évaporer jusqu'à siccité la liqueur acide, humecter avec de l'acide chlorhydrique la masse desséchée et traiter ensuite par l'eau. On sursature par l'ammoniaque la liqueur chlorhydrique filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique insoluble et on chauffe jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée. Il se précipite ainsi de l'alumine qui contient fréquemment encore du sesquioxyde de fer. Si la liqueur resté complètement claire, on peut admettre que l'acide silicique est pur.

- La méthode la plus sûre et la plus simple pour s'assurer de la pureté de l'acide silicique, est d'opérer dans un vase de platine sa dissolution au moyen de l'acide fluorhydrique ou du fluorure d'ammonium et d'évaporer la dissolution. Non-seulement l'acide silicique pur se dissout complètement dans l'acide fluorhydrique en donnant une liqueur claire, mais il se volatilise ainsi complètement par évaporation, sans laisser aucun résidu fixe (ANALYSE QUALITATIVE, page 631). Si l'acide contenait une quantité même très petite de bases, ces bases restent comme résidu à l'état de fluorures. On doit préalablement essayer l'acide fluorhydrique que l'on veut employer à cet essai, en évaporant une petite quantité de cet acide dans un vase de platine, afin de voir s'il n'y reste aucun résidu fixe.

Lorsqu'on veut déterminer en même temps la nature et la quantité des matières étrangères qui s'y trouvaient mélangées, l'essai de l'acide silicique que l'on a obtenu dans l'analyse des silicates qui, par leur décomposition au moyen des acides, donnent de l'acide silicique pulvérulent, peut très bien être opéré de la manière suivante : Après avoir déterminé le poids de l'acide silicique, on le fait bouillir avec une dissolution de carbonate de soude qui soit un peu concentrée, mais qui ne le soit pas trop. S'il est entièrement pur, il se dissout complètement; mais s'il ne contient même que de très petites traces de matières étrangères, il reste un résidu insoluble. On sépare ce résidu par filtration et on en détermine le poids. Mais comme l'acide silicique qui s'est dissous dans le carbonate alcalin se sépare presque entièrement par le refroidissement, sous forme de flocons, ou bien lorsqu'il est dissous en plus grande quantité, sous forme de gelée (ANALYSE QUALITATIVE, page 633), on doit, autant que possible, filtrer la liqueur pendant qu'elle est chaude. Lorsque la quantité de la substance à analyser dont on dispose, n'est pas trop considérable et s'élève par exemple à moins de 1 gramme, on peut y verser en une fois une quantité considérable d'une dissolution de carbonate de soude et les faire bouillir ensemble. On doit de préférence opérer cette ébullition dans une capsule de platine ou dans une capsule d'argent.

Si la quantité de l'acide silicique à analyser est plus considérable et s'élève à plus d'un ou plusieurs grammes, il vaut mieux faire bouillir d'abord de la manière indiquée une portion de l'acide silicique avec une dissolution de carbonate de soude et séparer par filtration la partie qui s'est dissoute, avant de traiter une nouvelle quantité de l'acide silicique par la dissolution de carbonate alcalin. On doit en effet tâcher d'arriver à ce qu'une portion de l'acide silicique ne se sépare pas sur le filtre, ce qui pourrait arriver si la dissolution contenait une trop grande quantité d'acide silicique par rapport au carbonate de soude.

On choisit toujours pour cette opération une dissolution de carbonate de soude et on n'emploie pas le carbonate de potasse, parce que le premier est ordinairement exempt d'acide silicique, tandis que le dernier en contient ordinairement des traces.

On pensait généralement autrefois que lorsqu'un silicate n'est pas complètement décomposé par l'acide chlorhydrique, par la fusion avec les carbonates alcalins, ou par l'acide fluorhydrique, la partie qui n'est pas décomposée, n'est pas d'une composition différente de la combinaison silicatée employée. Dans cette hypothèse, la décomposition incomplète provenait donc seulement de ce que quelques portions de la poudre étaient plus fines et d'autres moins fines, ou de ce que l'on n'avait pas agité d'une manière assez continue pendant la décomposition par un acide, en sorte que l'acide silicique, en se séparant, avait pu envelopper quelques portions du silicate qui s'étaient trouvées ainsi protégées contre l'action de l'acide et n'avaient pas été décomposées.

Cependant des expériences ultérieures ont montré qu'il en était quelquefois ainsi, mais que cela n'avait pas toujours lieu. Dans tous les cas, les résidus qui restent insolubles lorsqu'on traite l'acide silicique par une dissolution de carbonate de soude, peuvent souvent contenir de la poudre du minéral qui n'a pas été décomposée, mais ils consistent souvent plutôt en acide silicique combiné avec une très petite quantité de bases étrangères et formant avec ces bases un silicate très acide.

A cette dernière catégorie appartiennent notamment les résidus que laisse, après le traitement par le carbonate de soude, l'acide silicique qui, dans la décomposition des silicates, se sépare à l'état gélatineux. Dans ce cas, la quantité du résidu insoluble est très peu considérable; elle est plus considérable, et présente probablement alors une autre composition, lorsque l'évaporation de la liqueur contenant l'acide silicique n'a pas été opérée au bain-marie, mais a été opérée à feu nu. Plus la chaleur a été élevée vers la fin de l'opération, plus le résidu insoluble dans le carbonate de soude est considérable. L'évaporation au bain-marie est donc nécessaire, ainsi qu'on l'a déjà observé précédemment.

Comme le résidu insoluble, lorsqu'il est en quantité peu considérable, contient en moyenne plus de 90, et souvent de 96 à 97 pour 100 d'acide silicique (le reste est formé ordinairement d'alumine et de chaux), on ne commettrait pas une faute très grave, si l'on considérait le tout comme

étant de l'acide silicique. Par cette supposition, on commettrait du moins une faute incomparablement moins grave qu'en considérant le résidu comme de la poudre du minéral non décomposée.

Il en est autrement des résidus insolubles dans le carbonate de soude que l'on obtient lorsque l'acide silicique se sépare des silicates à l'état pulvérulent et non à l'état gélatineux. La quantité de ces résidus peut souvent être considérable. Ils peuvent aussi quelquefois être formés de minéral non décomposé, mais souvent aussi cela n'a pas lieu ; ils contiennent alors les mêmes parties constituantes que le silicate soumis à l'analyse, mais dans un tout autre rapport. Si donc ces résidus sont d'un poids quelque peu considérable ; si, par exemple, ils s'élèvent à plusieurs centigrammes ou à plusieurs décigrammes pour une quantité du silicate soumis à l'analyse s'élevant à quelques grammes, on doit ou bien les soumettre à une nouvelle analyse et les faire fondre avec un carbonate alcalin comme on le ferait pour un silicate non décomposable par les acides, ou bien faire fondre directement une nouvelle quantité de silicate avec un carbonate alcalin et opérer ainsi sa décomposition complète. Souvent le silicate ou le résidu peuvent être décomposés complètement par l'acide sulfurique concentré.

Peu de silicates donnent des résidus insolubles dans le carbonate de soude aussi considérables que les silicates qui contiennent de l'acide titanique. Il sera question plus loin de l'analyse de ces silicates, lorsque nous nous occuperons de la séparation de l'acide silicique et de l'acide titanique.

Si l'on ne veut pas seulement déterminer par la perte la quantité d'acide silicique pur qui a été dissoute par le carbonate de soude, on sursature par l'acide chlorhydrique la dissolution de l'acide silicique dans le carbonate de soude (dont la plus grande partie de l'acide silicique s'est séparée par le refroidissement) ; on évapore le tout jusqu'à siccité (en terminant l'évaporation au bain-marie), puis on sépare au moyen de l'eau l'acide silicique de la dissolution de chlorure de sodium.

Au moyen des méthodes qui ont été indiquées dans ce qui précède, on peut facilement opérer la séparation de l'acide silicique et de la plupart des bases fortes. Dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 976), on a déjà indiqué que, dans la plupart des combinaisons silicatées naturelles, l'acide silicique est presque toujours combiné avec les mêmes bases. Ces bases sont : l'alumine, la chaux, la magnésie, le protoxyde de fer, de plus ou moins grandes quantités de protoxyde de manganèse et un oxyde alcalin. Comme ces bases sont toutes solubles dans l'acide chlorhydrique, on les retrouve toujours dans la dissolution chlorhydrique que l'on a séparée de l'acide silicique par filtration. Si la base contenue dans un silicate préparé artificiellement ne se dissout pas ou ne se dissout que difficilement dans l'acide chlorhydrique, comme cela se présente pour l'oxyde d'argent ou l'oxyde de plomb, on emploie, au lieu de l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, ainsi que nous l'avons déjà remarqué précédemment. La séparation quantitative de l'acide silicique

et de quelques bases ou de quelques acides que l'on rencontre dans quelques combinaisons silicatées naturelles, exige seule un mode d'opérer particulier et des précautions spéciales dont il sera question plus loin.

Dosage de l'eau et des autres substances volatiles contenues dans les combinaisons silicatées.

Beaucoup de silicates naturels contiennent de l'eau. La plupart de ces silicates, que l'on désigne sous le nom de zéolithes, sont décomposés par l'acide chlorhydrique, et l'acide silicique s'en sépare ainsi à l'état gélatineux. On détermine presque toujours la quantité d'eau par la perte de poids que subit un poids déterminé de la combinaison par la calcination dans un petit creuset de platine. Mais, par cette calcination, la combinaison silicatée perd, dans un grand nombre de cas, la propriété d'être décomposée par l'acide chlorhydrique; dans d'autres circonstances, elle est bien décomposée, mais difficilement, par l'acide chlorhydrique, et l'acide silicique ne s'en sépare pas à l'état gélatineux, mais s'en sépare à l'état pulvérulent. En pareil cas, il est préférable de se servir d'une nouvelle quantité de la substance pour en opérer ultérieurement l'analyse. Si cependant on possède une quantité de la substance si petite (environ 1 à 2 grammes), que l'on ne puisse faire qu'une seule expérience pour opérer la détermination de toutes les parties constituantes, on doit, après avoir déterminé l'eau, décomposer la combinaison par un carbonate alcalin ou par le fluorure d'ammonium. On a du reste indiqué déjà (page 844) quelles précautions on doit observer dans la détermination de l'eau.

Quelques silicates qui sont décomposés difficilement ou ne sont même pas décomposés par les acides, contiennent de l'eau qui ne se dégage souvent qu'à une température plus élevée que l'eau contenue dans les silicates qui sont facilement décomposables par l'acide chlorhydrique. C'est ce qui a lieu par exemple dans la chlorite et dans la plupart des micas. Ces derniers ne contiennent que des quantités d'eau excessivement petites, mais contiennent dans la plupart des cas des quantités plus ou moins grandes de fluor qui se dégage généralement à l'état de fluorure de silicium et forme avec l'eau de l'acide hydrofluosilicique. On s'occupera plus loin de la détermination de la quantité d'eau contenue dans les micas lorsqu'il sera question de la séparation de l'acide silicique et du fluor.

Par de nombreuses expériences, *Damour*, *Scheerer*, *Escher*, *Rammelsberg* et *Magnus* ont fait voir qu'un certain nombre de silicates naturels contiennent de l'eau qui ne peut en être séparée qu'à une température excessivement élevée. Ces silicates sont l'euclase, l'émeraude, la vésuvienne, l'épidote, plusieurs espèces de talcs, la néphrite et autres. Plusieurs de ces silicates retiennent cette eau même lorsqu'on les chauffe jusqu'à la température de fusion de l'argent. On peut donc séparer facilement de ces minéraux l'eau hygroscopique non-seulement en les exposant à une température de 100 degrés, mais même en les chauffant jusqu'au rouge sombre. Mais on ne doit pas seulement déterminer cette eau par la perte de poids

que subissent ces silicates lorsqu'on les chauffe à une température rouge très intense ou bien au rouge blanc, mais on doit recueillir cette eau pour s'assurer si elle n'est pas souillée par d'autres substances volatiles. La perte de poids peut provenir aussi de la volatilisation des substances autres que l'eau. Lorsque le silicate à analyser contient du sesquioxyde de fer, il se produit à une température élevée une perte de poids qui provient de ce qu'une partie du sesquioxyde de fer est transformée en protoxyde.

On éprouve beaucoup de difficultés lorsqu'on veut recueillir l'eau qui ne se sépare qu'à une température élevée, de manière à pouvoir en déterminer la quantité.

Damour, qui a déterminé la quantité d'eau contenue dans l'eucrase, plaçait ce minéral, préalablement réduit en petits morceaux, dans une nacelle de platine qu'il mettait elle-même dans un tube de platine de 40 centimètres de long et de 15 millimètres de diamètre. L'une des extrémités du tube de platine était munie d'un bouchon auquel était adapté un tube à dégagement de gaz en forme d'U. Après avoir bien desséché tout l'appareil, on y faisait passer un courant d'air sec au moyen d'un aspirateur, puis on chauffait très fortement au moyen d'un chalumeau la portion du tube de platine dans laquelle se trouvait la nacelle avec le minéral. La substance qui se volatilisait, et qui n'était que de l'eau, se déposait dans le tube de verre.

Magnus a déterminé dans différentes idocrases la quantité d'eau de la manière suivante. Le minéral était déposé dans une nacelle de platine que l'on mettait dans un tube de porcelaine qui était placé dans un fourneau. Comme la chaleur que fournissait ce dernier n'était pas suffisante pour chasser l'eau de l'idocrase, on en augmentait l'intensité au moyen d'un chalumeau très puissant. Pendant que l'on faisait chauffer le tube, on y faisait passer très lentement de l'air atmosphérique ou du gaz nitrogène. Avant d'arriver dans le tube, ces gaz passaient d'abord dans une dissolution concentrée d'hydrate de potasse, puis dans de l'eau de baryte, et enfin dans un long tube à chlorure de calcium. De cette manière, on pouvait être sûr que l'air, lorsqu'il arrivait au contact de l'idocrase, ne contenait ni acide carbonique, ni vapeur d'eau. En sortant du tube de porcelaine, l'air passait dans un tube étroit, très long, en une place duquel on avait soufflé une boule dont on se servait pour recueillir l'eau, et que l'on refroidissait à cet effet extérieurement. La vapeur d'eau non condensée, ainsi que l'acide carbonique qui se dégageait en même temps, étaient déterminés, comme dans l'analyse des substances organiques, au moyen d'un petit tube à chlorure de calcium et au moyen d'un appareil à boules qui n'était pas rempli d'une dissolution concentrée d'hydrate de potasse, mais qui était rempli d'eau de baryte, afin que l'on pût observer tout de suite s'il se dégageait de l'acide carbonique du minéral.

C'est seulement lorsque l'idocrase était arrivée à une température voisine du point de fusion qu'il se dégageait de l'eau, et que l'eau de baryte commençait en même temps à se troubler. Mais la chaleur devait alors être

assez élevée pour que la couverture de la porcelaine fût ramollie. Il se présentait alors cet inconvénient que la nacelle de platine s'incrustait dans la couverture. Pour qu'il n'en fût pas ainsi, on fixait la nacelle de platine sur 4 petits supports de platine qui, lorsqu'ils étaient incrustés dans la couverture, pouvaient facilement en être détachés. Il devenait alors possible de peser la nacelle avec l'idocrase lorsque l'expérience était terminée. Mais comme il fallait toujours employer une certaine force pour détacher les supports de platine, la détermination ne pouvait souvent pas être effectuée avec une complète certitude.

On obtenait, en même temps que l'eau, une quantité d'acide carbonique suffisante pour que l'eau de baryte fût fortement troublée; néanmoins cette quantité d'acide carbonique était encore si faible, que le poids du carbonate de baryte n'a pu être déterminé que dans deux cas. L'eau obtenue présentait une réaction faiblement acide; il n'était cependant pas possible d'y reconnaître la présence d'aucun acide autre que l'acide carbonique. La quantité d'eau obtenue était presque égale à la perte de poids que le minéral avait subie: quelquefois elle était un peu plus grande, quelquefois aussi elle était un peu plus petite, ce qui provenait évidemment de l'incertitude que pouvait présenter la détermination de la perte de poids.

La petite quantité d'acide carbonique que l'on obtient dans ces expériences ne provient pas, d'après les expériences de *Scheerer*, ou ne provient que rarement de ce qu'il existait dans le minéral de l'acide carbonique sous forme de combinaison chimique. On obtient une pareille quantité d'acide carbonique lorsqu'on fait passer de l'air privé d'acide carbonique dans un tube de porcelaine vide porté au rouge. Lorsqu'on calcine très fortement l'épidote dans une nacelle de platine placée dans un tube de platine, sans faire passer un courant d'air dans le tube, et lorsqu'on adapte à l'une des extrémités du tube un tube à dégagement, on n'obtient, suivant *Escher*, que de l'eau et on n'obtient pas d'acide carbonique, en sorte que l'eau de baryte dans laquelle aboutit le tube à dégagement reste claire.

Il est très difficile de déterminer jusqu'à quelle température on peut chauffer ces minéraux sans qu'ils perdent l'eau qui y existe sous forme de combinaison chimique. Ni au moyen d'une lampe à alcool, ni au moyen d'une lampe à gaz à double courant, *Magnus* n'a pu séparer la plus petite quantité d'eau de l'idocrase; il n'a pu y réussir qu'en employant un chalumeau à gaz. En chauffant l'idocrase dans un creuset de platine ouvert dans lequel on avait placé en même temps un morceau d'argent, il ne s'était effectué, même lorsque l'argent était fondu, aucune perte de poids.

Scheerer et *Rammelsberg*, pour chasser l'eau des silicates qui ne perdent l'eau qu'à une température très élevée, se sont servis de cornues de platine auxquelles était adapté un récipient tubulaire dans lequel se rassemblaient les gouttelettes d'eau lorsqu'on chauffait la cornue au moyen d'un chalumeau à une température rouge très intense.

Outre l'eau, plusieurs silicates naturels contiennent encore d'autres substances volatiles qui sont souvent d'origine organique et paraissent être

constituées par différentes espèces d'hydrogène carboné. Lorsqu'on chauffe jusqu'à 120 degrés la pierre précieuse connue sous le nom d'émeraude, elle ne fournit encore aucune trace d'eau; mais lorsqu'on la chauffe jusqu'au rouge blanc dans un courant d'oxygène, elle donne, d'après *Lewy*, de l'eau et de l'acide carbonique. Si on la chauffe dans un courant de gaz hydrogène ou de gaz nitrogène, elle ne fournit que de l'eau et ne fournit pas d'acide carbonique. L'émeraude, cette pierre précieuse d'une belle couleur verte, contient donc, outre l'eau qui ne se volatilise qu'à une température très élevée, une substance organique, probablement un hydrogène carboné, auquel elle doit sa belle couleur verte qui ne provient pas de l'oxyde de chrome dont elle ne contient souvent qu'une quantité excessivement petite.

De petites quantités de substances organiques, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 989), existent dans plusieurs silicates, et notamment dans les silicates de magnésie. Lorsque ces silicates contiennent en outre de l'eau, ils donnent donc, par la calcination à l'abri du contact de l'air, de l'eau qui contient des substances empyreumatiques et de l'ammoniaque. C'est ce qui arrive surtout pour la pechstein. Si l'on veut déterminer la quantité des substances organiques que contiennent ces silicates, on doit, après les avoir préalablement pulvérisés, les calciner avec de l'oxyde de cuivre ou dans une atmosphère de gaz oxygène, et déterminer l'eau et l'acide carbonique qui se dégagent, de la manière qui sera décrite plus loin avec détail lorsqu'il sera question de l'analyse des substances organiques. Il est souvent difficile de déterminer séparément la quantité d'eau qui était contenue dans le silicate et qui en a été chassée seulement par la calcination à une température très élevée, et la quantité d'eau qui s'est produite par l'oxydation de l'hydrogène de la substance organique.

Pour déterminer la quantité de substance organique contenue dans l'émeraude, *Lewy* employait la méthode suivante. De la perte de poids qui se produisait par la calcination dans un courant de gaz hydrogène, et qui était formée de l'eau et de la substance organique contenues dans le minéral (*Lewy* considérait cette substance organique comme un hydrogène carboné), il retranchait le poids du carbone qu'il déduisait de la quantité d'acide carbonique obtenue; il avait ainsi la quantité d'eau et la quantité d'hydrogène contenue dans le minéral. En retranchant cette quantité de la quantité d'eau obtenue par l'analyse, qui est formée de l'eau contenue dans le minéral et de l'eau provenant de l'oxydation de l'hydrogène de la substance organique, il obtenait la quantité d'oxygène qui avait été nécessaire pour oxyder cet hydrogène, et par conséquent la proportion de cet hydrogène. Mais *Lewy* partait toujours ici de l'hypothèse que la substance organique de l'émeraude est formée seulement d'un hydrogène carboné et ne contient pas en même temps un peu d'oxygène, ce qui n'est nullement démontré.

Séparation du chlore dans les silicates.

Plusieurs silicates contiennent du chlore. La plupart de ceux dans lesquels on a reconnu jusqu'ici la présence du chlore, peuvent être décomposés facilement par les acides; quelques-uns d'entre eux se dissolvent même complètement à la température ordinaire dans l'acide que l'on a employé pour les décomposer, et donnent ainsi une dissolution qui peut être facilement filtrée.

Pour déterminer la quantité de chlore contenue dans ces minéraux, on dissout à la température ordinaire dans l'acide nitrique d'une pesanteur spécifique de 1,2 ceux qui se dissolvent entièrement dans les acides (ANALYSE QUALITATIVE, page 638). Si l'on employait un acide plus concentré, l'acide silicique pourrait se séparer à l'état gélatineux. On peut ajouter alors immédiatement à la dissolution préalablement étendue d'eau une dissolution de nitrate d'argent; tout le chlore est ainsi précipité à l'état de chlorure d'argent. On le laisse se déposer à la température ordinaire; ce qui s'opère très bien à cause de la présence de l'excès de dissolution d'oxyde d'argent; le chlorure d'argent se dépose du reste plus rapidement lorsqu'on agite. On recueille le chlorure d'argent sur un filtre et on le détermine de la manière ordinaire. On doit précipiter immédiatement dans la liqueur filtrée l'excès d'oxyde d'argent au moyen d'un acide chlorhydrique étendu et non au moyen d'un acide chlorhydrique concentré. Comme on ne peut pas chauffer afin d'arriver à ce que le chlorure d'argent se dépose plus facilement et comme la filtration ne doit pas durer trop longtemps, la liqueur passe souvent un peu laiteuse au travers du filtre; mais, en la versant de nouveau à plusieurs reprises sur le filtre, on arrive à l'obtenir claire; on évapore la liqueur filtrée; en ayant soin de terminer l'évaporation au bain-marie et on détermine ainsi la séparation de l'acide silicique. La marche que l'on doit suivre pour le reste de l'analyse est la marche ordinaire qui a déjà été décrite précédemment.

D'autres silicates qui contiennent du chlore, donnent une masse gélatineuse, lorsqu'on les décompose par un acide; et même les silicates qui se dissolvent entièrement dans les acides étendus se prennent souvent en gelée lorsqu'on emploie pour opérer leur décomposition un acide plus concentré, ou bien lorsqu'on chauffe légèrement le tout ou lorsqu'on laisse les matières en contact pendant quelque temps.

Si donc, par la décomposition au moyen de l'acide nitrique, on a obtenu une masse gélatineuse, on ne doit même pas l'évaporer au bain-marie; mais on doit étendre d'une quantité d'eau qui ne soit pas trop peu considérable, agiter avec soin, puis laisser se déposer complètement l'acide silicique qui s'est séparé. Si l'on n'opérait pas ainsi, la filtration serait très difficile. Après avoir recueilli sur un filtre l'acide silicique qui s'est séparé, on précipite dans la liqueur filtrée le chlore au moyen du nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent dont on sépare l'excès d'oxyde d'argent au

moyen de l'acide chlorhydrique. On continue ensuite l'analyse à la manière ordinaire.

Les silicates naturels contenant du chlore, qui peuvent être décomposés facilement par les acides, sont la sodalithe et l'ittnérite. La première se dissout complètement dans les acides en donnant une liqueur claire ; la dernière se prend en gelée par l'action des acides forts. Il existe en outre des traces de chlore dans la cancrinite, dans l'haüyne, dans la noséane et dans la lazulite.

Lorsque, dans l'analyse de silicates contenant du chlore, on a précipité le chlore à l'état de chlorure d'argent, et lorsqu'on craint qu'avec ce chlorure d'argent il ne se soit précipité de l'acide silicique, ou lorsque, dans la séparation de l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, il s'est précipité du chlorure d'argent mélangé d'acide silicique, on doit, après avoir fait dessécher le chlorure d'argent contenant de l'acide silicique, calciner ce chlorure d'argent dans un creuset de porcelaine dans lequel on fait passer un courant de gaz hydrogène. On se sert pour cela de l'appareil représenté page 178. L'argent est ainsi réduit ; mais en même temps aussi il se forme de l'eau et il se produit du silicure d'argent de couleur jaunâtre. On le traite par l'acide nitrique ; on évapore au bain-marie jusqu'à siccité ; on humecte avec de l'acide nitrique la masse desséchée, puis on y ajoute de l'eau. L'argent se dissout complètement, tandis que l'acide silicique reste insoluble.

Il existe un silicate naturel contenant du chlore, qui n'est décomposé qu'un peu difficilement par les acides et dont l'acide silicique se sépare alors à l'état pulvérulent : c'est la pyrosmalithe. Après l'avoir amenée à un état de très grande division, on la fait digérer à chaud dans un vase fermé avec de l'acide nitrique un peu étendu : sa décomposition ne s'opère ainsi que lentement et nécessite une digestion de plusieurs jours. On recueille l'acide silicique sur un filtre et on le lave ; on détermine ensuite dans la liqueur filtrée le chlore à la manière ordinaire au moyen du nitrate d'argent. Pendant la digestion, il se dégage du bioxyde de nitrogène provenant incontestablement de l'action de l'acide sur le protoxyde et sur le protochlorure de fer du minéral. Il vaudrait certainement mieux analyser ce minéral si rare en le faisant évaporer avec précaution à l'état de poudre avec une dissolution concentrée de carbonate de soude et en faisant fondre la masse desséchée dans un creuset de platine : comme la quantité de manganèse contenue dans ce minéral est très considérable, la masse fondue, qui contient une très grande quantité de manganate de soude, doit être maintenue à chaud en digestion avec de l'eau jusqu'à ce que le manganate de soude dissous soit complètement décomposé. Lorsque la dissolution filtrée est entièrement incolore, on la sursature avec précaution par l'acide nitrique étendu ; on y ajoute du nitrate d'argent, et, sans recueillir sur un filtre le chlorure d'argent précipité, on évapore au bain-marie jusqu'à siccité. On humecte avec de l'acide nitrique la masse desséchée ; on ajoute de l'eau et on recueille sur un filtre pesé d'avance le chlorure d'argent

contenant de l'acide silicique. Après l'avoir desséché, puis pesé, on le traite au rouge intense par le gaz hydrogène de la manière qui vient d'être indiquée. On dissout dans l'acide nitrique l'argent réduit ou le siliciure d'argent ainsi obtenu ; on évapore la dissolution jusqu'à siccité ; on humecte avec de l'acide nitrique la masse desséchée et on sépare l'acide silicique de l'oxyde d'argent au moyen de l'eau. — Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du chlorure d'argent contenant de l'acide silicique, il ne peut y avoir aucune substance autre que l'excès d'oxyde d'argent. — Quant au résidu insoluble, on le traite avec le filtre par l'acide chlorhydrique dans une capsule de porcelaine (et non dans une capsule de platine), comme on le ferait pour un silicate facilement décomposable par les acides. On ne doit pas conseiller de mélanger immédiatement avec du carbonate de soude sec le minéral préalablement réduit en poudre, et de faire fondre le mélange : une petite quantité d'acide chlorhydrique et même de sesquichlorure de fer pourrait se volatiliser ainsi avant que le carbonate de soude réagisse sur le minéral. — La pyrosmalithe contient en outre de l'eau dont la quantité est un peu difficile à déterminer : on doit, pour cette détermination, employer de préférence l'oxyde de plomb, conformément à la méthode qui sera décrite plus loin (à l'article HYDROGÈNE ET EAU).

Séparation du fluor et du silicium.

Lorsqu'on met le fluorure de silicium en contact avec l'eau, une partie du silicium se sépare à l'état d'acide silicique, tandis que le fluor qui était combiné avec ce silicium, se combine avec l'hydrogène pour donner de l'acide fluorhydrique qui forme avec le fluorure de silicium non décomposé de l'acide hydrofluosilicique. *Berzelius*, s'appuyant sur cette réaction, opérait de la manière suivante l'analyse du fluorure de silicium. Il faisait passer le gaz dans de l'eau distillée, en ayant soin de ne pas mettre le tube à dégagement en contact avec l'eau, d'agiter l'eau continuellement, et de continuer à faire passer le gaz jusqu'à ce que l'état pâteux de la liqueur ne le permit plus. On filtrait ensuite la liqueur, et on lavait l'acide silicique jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne rougit plus le papier de tournesol. On desséchait alors l'acide silicique ; on le calcinait, puis on le pesait. L'acide desséché ne contenait que de l'eau et ne contenait plus d'acide fluorhydrique.

La liqueur acide, filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique, était mélangée avec du carbonate de soude tant qu'il se produisait encore une effervescence ; il se précipitait ainsi de l'hydrofluosilicate de soude peu soluble que l'on recueillait sur un filtre pesé d'avance et dont on opérait le lavage. On desséchait cet hydrofluosilicate de soude à 100 degrés dans un creuset de platine pesé d'avance, de manière que la portion du sel dissous qui imprégnait le papier du filtre ne fût pas perdue. On déterminait alors la quantité d'hydrofluosilicate de soude et on en déduisait la quantité du silicium et celle du fluor. La liqueur qui était déjà saturée de soude, était sursaturée par le carbonate de soude ; on y ajoutait

une dissolution de carbonate de zinc dans l'ammoniaque pure, puis on évaporait le tout au bain-marie jusqu'à siccité. L'oxyde de zinc se combinait ainsi avec l'acide silicique pour former une combinaison insoluble qui restait comme résidu lorsqu'on traitait la masse évaporée par l'eau chaude et pouvait être lavé sans qu'il s'en dissolve la plus petite quantité. Après le lavage, on décomposait le silicate de zinc par l'acide nitrique et on évaporait le tout jusqu'à siccité pour rendre l'acide silicique entièrement insoluble. On humectait avec de l'acide nitrique la masse desséchée et on traitait par l'eau, qui dissolvait le nitrate de zinc et laissait un résidu d'acide silicique insoluble. On recueillait ce dernier sur un filtre; on le lavait; on le calcinaït, puis on le pesait. On obtenait ainsi la totalité du silicium tant à l'état d'acide silicique qu'à l'état d'hydrofluosilicate de soude; on pouvait donc la déterminer par le calcul. — La liqueur alcaline, filtrée et séparée ainsi du silicate de zinc, contenait encore du fluorure de sodium et du carbonate de soude; on la sursaturait par l'acide acétique, sans cependant atteindre la neutralisation complète; pour éviter une perte d'acide fluorhydrique qui pourrait se produire par évaporation. Après avoir évaporé avec précaution la liqueur jusqu'à siccité, on traitait le résidu desséché par un mélange d'alcool et d'acide acétique. La petite quantité de carbonate de soude qui existait encore dans la masse desséchée et qui venait de ce que la liqueur alcaline n'était pas complètement saturée, était transformée ainsi en acétate de soude. La totalité de l'acétate de soude se dissolvait dans l'alcool, tandis que le fluorure de sodium restait insoluble. On lavait ce dernier avec de l'alcool; on le desséchait, on le calcinaït, puis on le pesait. Du poids du fluorure de sodium, on déduisait par le calcul la proportion du fluor. — Des résultats trouvés, on pouvait déduire par le calcul les parties constituantes du fluorure de silicium.

On peut cependant simplifier beaucoup cette méthode d'analyse. Lorsqu'on a décomposé le gaz fluorure de silicium par l'eau, on peut, après avoir ajouté l'alcool et avoir séparé par filtration l'acide silicique qui s'est séparé, précipiter entièrement l'acide hydrofluosilicique dissous dans l'eau, par l'addition d'un sel de potasse, de soude ou de baryte qui est soluble dans l'eau et dans l'alcool étendu comme le chlorure de potassium, le chlorure de sodium ou même le chlorure de baryum, et le transformer en un hydrofluosilicate qui puisse être lavé avec un alcool formé de volumes égaux d'alcool concentré et d'eau. On recueille sur un filtre pesé d'avance l'hydrofluosilicate de potasse précipité; on le dessèche à 100 degrés et on en déduit par le calcul l'acide hydrofluosilicique. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sel précipité, on détermine l'acide silicique qui est encore dissous en l'évaporant jusqu'à siccité (cette évaporation doit être terminée au bain-marie). Lorsqu'on dissout la masse desséchée, l'acide silicique reste insoluble.

Si l'on veut faire l'analyse exacte du fluorure de silicium gazeux qui se produit lorsqu'on traite par l'acide sulfurique concentré un silicate qui contient en même temps un fluorure, on y arrive très bien de la manière

suivante, qui exige cependant que la combinaison contienne un excès d'acide silicique par rapport au fluorure, de manière que, dans le traitement par l'acide sulfurique, il ne puisse pas, outre le fluorure de silicium gazeux, se produire aussi du gaz fluorhydrique. On introduit la combinaison préalablement réduite en poudre aussi fine que possible dans un ballon de verre que l'on a mis en communication avec un récipient qui contient de l'eau. L'appareil représenté fig. 13, page 641, est tout à fait convenable pour cette expérience; il n'est toutefois besoin que d'un récipient; en outre, à la place de l'entonnoir *b*, on adapte au ballon *a* un tube à gaz recourbé à angle droit que l'on met en communication avec un appareil à acide carbonique au moyen duquel on peut faire passer dans le ballon *a* un courant d'acide carbonique bien sec. Dans le ballon, on traite la combinaison dont on a préalablement déterminé le poids par une quantité au moins sextuple d'acide sulfurique concentré; on ferme immédiatement le ballon et on y fait passer avec beaucoup de lenteur le gaz acide carbonique. Le gaz fluorure de silicium se dégage tout de suite, passe dans le récipient *d* et se dissout en donnant naissance à un dépôt d'acide silicique. Lorsque le dégagement de gaz fluorure de silicium n'est pas trop vif, on n'a pas à craindre que l'acide silicique qui se sépare, bouche la partie étroite du récipient qui se trouve entre les deux premières boules; on doit cependant employer dans tous les cas un récipient dans lequel cette partie ne soit pas trop étroite. Si cependant il devait se séparer une quantité d'acide silicique assez grande pour qu'une obstruction fût à craindre, on n'a besoin que de rendre le dégagement d'acide carbonique un peu plus rapide.— Au bout de quelque temps, on commence à chauffer le ballon *a* avec beaucoup de précaution, pour chasser complètement de la combinaison tout le gaz fluorure de silicium; mais on ne doit pas chauffer trop fortement afin qu'il ne puisse pas se volatiliser des vapeurs d'acide sulfurique, qui se dissoudraient dans l'eau du récipient, ce que l'on doit éviter avec beaucoup de soin. Dès qu'on observe que le gaz qui se dégage ne laisse plus séparer d'acide silicique lorsqu'il arrive au contact de l'eau du récipient *d*, on cesse de chauffer; mais on continue à faire passer de l'acide carbonique tant que le ballon *a* est encore chaud.

On peut, au moyen d'un artifice très simple, s'assurer qu'il ne se dégage plus de fluorure de silicium du ballon. On retourne le récipient de manière que la boule qui est la plus éloignée du ballon en soit maintenant la plus rapprochée. La partie étranglée qui se trouve entre les deux boules inférieures est restée complètement exempte d'acide silicique, en sorte que si, lorsqu'on a retourné le récipient, le courant de gaz que l'on fait passer ultérieurement, détermine un nouveau dépôt d'acide silicique, on doit continuer à faire passer le gaz et à chauffer le ballon. On sépare ensuite les différentes parties de l'appareil. Lorsqu'on ouvre le ballon, on ne doit plus y observer aucune odeur acide; de plus, une baguette que l'on a humectée avec de l'ammoniaque ne doit plus produire aucune fumée blanche.

On verse dans un verre le contenu du récipient dont on a soin de bien détacher tout l'acide silicique qui peut y adhérer, ce qui présente souvent un certain degré de difficulté. On ajoute à la liqueur une quantité d'alcool égale au tiers de son volume et on laisse l'acide silicique se déposer complètement, ce qui exige beaucoup de temps ; cela est cependant nécessaire si l'on ne veut pas que la liqueur passe opaline au travers du filtre. On lave l'acide silicique avec de l'eau contenant de l'alcool, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne rougisse plus le papier de tournesol.

Lorsque l'acide silicique est bien lavé, on le dessèche, on le calcine, puis on le pèse.

A la liqueur filtrée, on ajoute une dissolution de chlorure de baryum ; on laisse bien déposer l'hydrofluosilicate de baryte précipité ; on le recueille sur un filtre pesé d'avance ; on le lave avec de l'eau contenant de l'alcool, et, après l'avoir desséché à 100 degrés, on en détermine le poids.

Dans la liqueur séparée de l'hydrofluosilicate de baryte, il existe encore de l'acide silicique ; en effet, lorsqu'on décompose par l'eau le gaz fluorure de silicium, l'acide silicique qui se sépare, est très volumineux et plus soluble dans l'eau que l'acide silicique qui se sépare par un autre procédé quelconque. Cet acide silicique ne se précipite pas avec l'hydrofluosilicate de baryte. On l'obtient en évaporant la liqueur jusqu'à siccité ; on doit du reste avoir soin de terminer cette évaporation au bain-marie. On peut humecter au moyen d'un peu d'acide chlorhydrique la masse desséchée (ce qui est toutefois à peine nécessaire), puis traiter par l'eau qui laisse l'acide silicique insoluble.

Lorsqu'on opère avec exactitude, on trouve que la quantité de silicium contenue dans l'hydrofluosilicate de baryte est double de la quantité de silicium contenue dans l'acide silicique que l'on a obtenu en deux portions.

On peut obtenir de cette manière des résultats que l'on peut considérer comme satisfaisants.

Séparation des fluorures métalliques et du fluorure de silicium. — Analyse des hydrofluosilicates.

Les hydrofluosilicates, lorsqu'ils sont à l'état sec, peuvent être analysés de différentes manières. Lorsqu'on les traite à chaud par l'acide sulfurique concentré, tout le fluor et tout le silicium en sont séparés à l'état de fluorure de silicium et d'acide fluorhydrique, tandis que le métal du fluorure reste comme résidu à l'état de sulfate ; après avoir complètement séparé de ce sulfate l'excès d'acide sulfurique par l'action de la chaleur, on peut déterminer le poids du sulfate. Si l'hydrofluosilicate contient un fluorure alcalin, on doit, après avoir traité par l'acide sulfurique, calciner le sulfate avec du carbonate d'ammoniaque (page 2). Du sulfate obtenu, on peut déduire la composition de la combinaison, à moins que cette dernière ne contienne de l'eau de cristallisation.

Lorsqu'on calcine les combinaisons du fluorure de silicium et des fluorures métalliques, le fluorure de silicium en est chassé, tandis que le fluorure métallique reste comme résidu. De la quantité de ce dernier, on peut alors déduire la composition du sel lorsque ce sel ne contient pas d'eau de cristallisation. Lorsqu'on emploie cette méthode pour analyser les hydrofluosilicates, on doit du reste opérer avec beaucoup de précaution. En effet il faut chauffer pendant longtemps pour que la totalité du fluorure de silicium soit chassé. De plus, si on calcine les combinaisons au contact de l'air, le fluorure qui reste comme résidu contient de l'acide silicique libre; en effet la plus petite trace d'humidité dans l'air et dans les gaz de la flamme détermine la séparation d'une certaine quantité d'acide silicique du fluorure de silicium; cet acide silicique est dissous par le fluorure en fusion. Cet inconvénient se présente à un degré très prononcé lorsqu'on opère cette calcination dans un creuset de platine ouvert, et lorsque, pour chauffer, on se sert d'une lampe à gaz ou d'une lampe à alcool dont la flamme donne naissance à une production d'eau. Pour éviter que ce fait ne se produisît, *Berzelius*, lorsqu'il voulait peser le fluorure qui restait comme résidu pour déduire de son poids la composition de la combinaison, plaçait trois creusets de platine l'un dans l'autre, en ayant soin de mettre l'hydrofluosilicate à analyser dans le creuset qui était placé le plus à l'intérieur, et soumettait le tout à l'action d'un feu de charbon qui, de tous les modes de chauffage, est celui qui produit le moins d'eau possible. Mais la paroi intérieure du creuset qui était placé le plus extérieurement, se recouvrait encore d'une couche épaisse d'acide silicique.

Après la calcination et la détermination du poids du fluorure qui reste comme résidu, il est nécessaire de s'assurer que ce fluorure est exempt d'acide silicique. Ce dernier, du moins après le refroidissement, n'est pas chimiquement combiné avec le fluorure. Si le fluorure est soluble dans l'eau et si on le traite par l'eau, l'acide silicique reste insoluble, en sorte que, après l'avoir lavé, on peut en déterminer la quantité. Lorsqu'on veut obtenir des résultats exacts, on doit évaporer la dissolution du fluorure dans une capsule de platine et faire fondre le résidu de l'évaporation dans un creuset de platine fermé; lorsqu'on le dissout dans l'eau, il reste encore comme résidu une petite quantité d'acide silicique. On retranche le poids de la quantité d'acide silicique obtenu du poids du fluorure et on obtient ainsi la quantité exacte de ce dernier. Après avoir déterminé le poids du fluorure, il serait très convenable de l'évaporer avec un peu d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium et de calciner le tout. En pesant encore une fois, on s'assurerait si le fluorure contenait de l'acide silicique: ce mode d'opérer doit surtout être employé pour l'analyse des fluorures insolubles dans l'eau.

La séparation du fluorure de silicium et des fluorures métalliques par la calcination ne s'effectue pas mieux lorsqu'on opère la calcination dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque. Le couvercle du creuset se re-

couvre également d'acide silicique et le fluorure fondu contient également beaucoup d'acide silicique qui reste comme résidu insoluble lorsqu'on le dissout dans l'eau.

En général, on peut admettre qu'on détermine la quantité de fluorure métallique contenue dans un hydrofluosilicate, en décomposant ce dernier par l'acide sulfurique concentré et en déduisant par le calcul la quantité de fluorure de la quantité de sulfate obtenue, plus exactement qu'en décomposant le fluorure par la calcination.

Lorsque les hydrofluosilicates contiennent de l'eau de cristallisation, on en détermine la quantité au moyen de l'oxyde de plomb. On mélange exactement un poids déterminé de la combinaison dans une petite cornue de verre, avec sept à huit fois son poids d'oxyde de plomb réduit en poudre très fine et récemment calciné et on recouvre le mélange d'une couche d'oxyde de plomb. On chauffe ensuite le tout à une température qui n'a même pas besoin d'atteindre le rouge : le mélange qui est formé du fluorure contenu dans la combinaison, du fluorure de plomb et du silicate de plomb, fond en une seule masse et il ne se volatilise que de l'eau pure. Si l'on a pesé la petite cornue, on trouve la quantité d'eau de cristallisation par la perte de poids.

Mais lorsqu'on veut déterminer non-seulement la quantité de fluorure métallique contenue dans un hydrofluosilicate, mais en outre la quantité du fluorure de silicium, ou lorsque l'hydrofluosilicate est combiné avec d'autres sels, ou bien lorsque l'hydrofluosilicate à analyser se trouve dans une dissolution, on en détermine la composition en décomposant la dissolution par un léger excès de carbonate de soude, ou bien, si la combinaison est très peu soluble, en la décomposant sous forme pulvérulente par une dissolution de carbonate de soude dont on doit ajouter un petit excès. On fait bouillir le tout, ce qui détermine la décomposition complète de l'hydrofluosilicate. Il se dégage du gaz acide carbonique et il se produit du fluorure de sodium, tandis que l'oxyde qui prend naissance et dont le métal était combiné avec le fluor, est précipité sous forme de combinaison ou de mélange avec l'acide silicique lorsqu'il est insoluble dans une dissolution de carbonate de soude. Il n'est cependant pas possible, dans ce cas, de précipiter entièrement l'acide silicique, parce qu'il est en partie dissous par l'excès de carbonate de soude; la plus grande partie, mais non la totalité de l'acide silicique dissous, se sépare par le refroidissement. On indiquera plus loin comment on peut séparer l'acide silicique qui s'est ainsi dissous et comment on peut en déterminer la quantité.

Dans l'analyse des hydrofluosilicates alcalins peu solubles, *Berzelius* ne sursaturait que légèrement par le carbonate de soude leur dissolution dans l'eau bouillante et ajoutait une dissolution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque en continuant tant qu'il se formait un précipité; il ajoutait enfin encore un petit excès de cette dissolution. Il évaporait ensuite le tout jusqu'à ce que toute l'ammoniaque fût chassée. Le silicium du fluorure de silicium se sépare à l'état d'acide silicique formant avec l'oxyde de

zinc une combinaison insoluble, tandis que le fluorure de sodium et le fluorure métallique qui était combiné avec le fluorure de silicium, restait dissous. On lavait avec de l'eau le silicate de zinc précipité et on le décomposait par l'acide nitrique. Lorsque la décomposition était opérée, on évaporait le tout jusqu'à siccité; on humectait le résidu avec de l'acide nitrique et on le traitait par l'eau. L'acide silicique restait alors insoluble; on le desséchait, on le calcinait, puis on le pesait. — La liqueur alcaline, filtrée et séparée ainsi du silicate de zinc, était légèrement évaporée, ce qui déterminait la séparation du fluorure de sodium à l'état cristallin. Le reste de la liqueur était sursaturé par l'acide acétique et additionné d'alcool; le fluorure de sodium qui se séparait ainsi, était lavé avec de l'alcool, desséché, calciné, puis pesé. Dans l'analyse de l'hydrofluosilicate de soude peu soluble, on déduisait la proportion de fluor de la proportion du fluorure de sodium. Quant à la quantité de la soude, on la déterminait par différence; elle ne pouvait pas en effet être déterminée directement, parce qu'on avait ajouté de la soude. On peut du reste décomposer une autre portion de la combinaison par l'acide sulfurique concentré; de la quantité de sulfate obtenue, on déduit la quantité de métal alcalin. On ne peut cependant opérer ainsi que lorsque, outre l'hydrofluosilicate, il n'existe dans la combinaison aucune substance fixe.

Pour décomposer l'hydrofluosilicate de potasse, on peut employer une dissolution de carbonate de potasse et opérer entièrement de la même manière; on doit seulement observer ici que le fluorure de potassium est soluble en très petite quantité dans l'alcool, ou du moins que l'alcool le dissout en quantité un peu plus grande qu'il ne dissout le fluorure de sodium.

S'il existe dans la dissolution un hydrofluosilicate dont le métal constitue à l'état d'oxyde un oxyde terreux ou un oxyde métallique, on doit, après avoir décomposé la combinaison par le carbonate de soude, déterminer la quantité de fluorure de sodium obtenue; on décompose ensuite le silicate par un acide et on détermine la quantité de l'acide silicique et de l'oxyde. — Mais si l'hydrofluosilicate contient le métal d'un oxyde alcalino-terreux, on doit observer que le fluorure n'est pas complètement décomposé par l'ébullition avec le carbonate de soude (ANALYSE QUALITATIVE, page 648).

Séparation des fluorures et des silicates.

On rencontre dans la nature un très grand nombre de combinaisons de ce genre. La plupart d'entre elles ne sont pas décomposées ou ne sont décomposées que tout à fait incomplètement par l'acide chlorhydrique. Dans quelques cas du reste, la quantité de fluorure qui est contenue dans les silicates est très faible.

On opère la décomposition de ces combinaisons en les calcinant à l'état de poudre très fine avec quatre fois autant de carbonate de soude, de carbonate de potasse ou d'un mélange des deux carbonates. On obtient ainsi,

comme pour les autres silicates, une masse qui, dans quelques cas, est fondue et, dans quelques cas, est seulement agrégée. Lorsqu'elle est refroidie, on la délaye avec de l'eau avec laquelle on la fait bouillir, puis on lave avec de l'eau bouillante le résidu insoluble. La totalité du fluor contenu dans le minéral se dissout ainsi sous forme de fluorure alcalin ; mais en même temps il se dissout une quantité plus ou moins grande d'acide silicique et d'alumine, ce qui vient de ce que, par la calcination, ces substances se sont combinées avec l'oxyde alcalin, en déterminant l'expulsion de l'acide carbonique. On ne peut pas arriver à opérer au moyen de l'eau pure le lavage complet de la masse qui ne s'est pas dissoute, surtout lorsqu'elle contient de l'alumine. Quelques gouttes, ou même seulement une goutte de l'eau de lavage donne toujours, par l'évaporation sur une lame de platine, un résidu assez considérable, même après un lavage qui a duré plusieurs semaines ; en effet il se dissout continuellement un peu de silicate aluminé-alcalin. Après que l'on a continué pendant quelque temps à laver avec de l'eau pure le résidu insoluble dans l'eau, on doit le traiter par une dissolution de carbonate d'ammoniaque au moyen de laquelle on arrive plus rapidement à un lavage complet. Dans la plupart des cas, on fait bien de ne continuer le lavage que jusqu'à ce que l'eau de lavage ne bleuisse plus le papier de tournesol.

A la liqueur filtrée, on ajoute une dissolution de carbonate d'ammoniaque ; on chauffe le tout ensemble et on remplace le carbonate d'ammoniaque évaporé. Outre l'acide silicique, l'alumine qui était dissoute dans la liqueur se précipite. Le précipité un peu volumineux qui se produit ainsi est recueilli sur un filtre particulier et lavé aussi avec de l'eau dans laquelle on a dissous du carbonate d'ammoniaque, ce qui permet d'en opérer le lavage complet. Si, par l'évaporation ultérieure de la liqueur filtrée et de l'eau de lavage, il se produit de nouveau un léger précipité, on doit le recueillir sur un filtre et le laver avec de l'eau qui contient du carbonate d'ammoniaque.

Dans les combinaisons silicatées, le fluor est probablement dans la plupart des cas sous la forme d'une combinaison de fluor et de calcium qui, à l'état pur, ne peut pas être décomposée par la fusion avec un carbonate alcalin, tandis que, en présence de l'acide silicique, elle se décompose complètement (page 766).

Le résidu insoluble dans l'eau doit être desséché avec l'acide silicique et l'alumine qui se sont séparés de la liqueur alcaline ; on en détache du filtre une quantité aussi grande que possible et on effectue la combustion du filtre à une température peu élevée. On décompose ensuite le tout par l'acide chlorhydrique, comme on le ferait pour un silicate qui serait facilement décomposable par cet acide. On évapore jusqu'à siccité la masse gélatineuse qui se produit et on la traite par les méthodes indiquées précédemment (page 845).

La liqueur alcaline contient la totalité du fluor à l'état de fluorure de sodium, et en outre une grande quantité de carbonate de soude et de car-

bonaté d'ammoniaque. On la concentre par évaporation, afin de volatiliser ce dernier. On doit toutefois observer que le carbonate alcalin maintient toujours en dissolution une petite quantité d'acide silicique que l'on ne peut pas séparer en évaporant et en dissolvant de nouveau le résidu à plusieurs reprises. L'alumine, au contraire, qui s'était dissoute par la fusion avec le carbonate alcalin, a été séparée par le traitement au moyen du carbonate d'ammoniaque.

Il est très difficile de séparer complètement l'acide silicique de la dissolution alcaline de telle manière que, lorsqu'on sépare ensuite le fluor à l'état de fluorure de calcium de la manière indiquée page 761, ce dernier soit complètement exempt de tout mélange d'acide silicique. On y arrive par plusieurs méthodes.

On ajoute à la dissolution alcaline une dissolution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque, en continuant à en ajouter tant qu'il se forme un précipité. On évapore le tout au bain-marie jusqu'à siccité et on traite par l'eau la masse desséchée. La totalité de l'acide silicique reste insoluble avec l'oxyde de zinc; pour l'obtenir, on traite alors le résidu insoluble par l'acide nitrique; on évapore jusqu'à siccité afin de rendre l'acide silicique entièrement insoluble; on humecte au moyen de l'acide nitrique la masse desséchée; on traite par l'eau; on recueille sur un filtre l'acide silicique insoluble et on en détermine la quantité. On l'ajoute à la quantité d'acide silicique que l'on a obtenue par la décomposition du résidu insoluble dans l'eau que la combinaison a laissé après sa calcination avec un carbonate alcalin. — La liqueur, filtrée et séparée du silicate de zinc, contient la totalité du fluor à l'état de fluorure de sodium et en outre du carbonate de soude. En précipitant au moyen de la dissolution d'un sel de chaux et en traitant le précipité de la manière indiquée page 761, on obtient le fluor à l'état de fluorure de calcium dont on détermine le poids.

On obtient de cette manière un résultat qui approche beaucoup de la vérité.

Une autre méthode par laquelle on peut séparer l'acide silicique de la dissolution alcaline, est celle qui consiste à ajouter à la dissolution une dissolution de chlorure d'ammonium. L'acide silicique est ainsi complètement précipité; mais il est très volumineux et se dissout à un degré assez notable dans l'eau de lavage comme l'acide silicique qui se sépare par l'action de l'eau sur le gaz fluorure de silicium. Pour le rendre insoluble dans l'eau, on doit, après la précipitation, évaporer le tout jusqu'à siccité au bain-marie et traiter par l'eau la masse desséchée. La totalité de l'acide silicique reste alors insoluble, tandis que le fluorure alcalin et en même temps le chlorure métallique et l'excès de chlorure d'ammonium se dissolvent. Dans la dissolution, on décompose entièrement ce dernier en chauffant avec du carbonate de potasse ou du carbonate de soude, puis on précipite le fluor à l'état de fluorure de calcium par la méthode indiquée page 761.

On obtient par cette méthode un résultat moins exact qu'au moyen de l'oxyde de zinc. Pendant l'évaporation jusqu'à siccité, le fluorure alcalin et

le chlorure d'ammonium se décomposent réciproquement; le fluorure d'ammonium qui se produit, devient acide par l'évaporation ultérieure; l'acide fluorhydrique libre se dégage en partie et réagit sur l'acide silicique, en sorte qu'il peut même se former un peu d'hydrofluosilicate d'ammoniaque. Cette production n'a lieu qu'en faible proportion; cependant l'influence qu'elle exerce sur le résultat est de telle nature que cette méthode peut être rangée parmi les moins exactes.

On peut en outre séparer l'acide silicique de la liqueur alcaline en la sursaturant par l'acide acétique et en évaporant le tout au bain-marie jusqu'à siccité. Mais on doit alors avoir soin de traiter la masse desséchée par de l'eau à la température ordinaire et non par de l'eau chaude; en effet cette dernière dissoudrait une petite quantité d'acide silicique. On ne peut obtenir cet acide silicique qu'en évaporant de nouveau jusqu'à siccité. On obtient de cette manière la quantité exacte de l'acide silicique. Dans la liqueur filtrée et séparée de l'acide silicique, on précipite le fluor au moyen de la dissolution d'un sel de chaux.

On obtient un meilleur résultat en neutralisant exactement la liqueur alcaline par l'acide nitrique, après l'avoir préalablement ramenée par évaporation à un petit volume. On ajoute deux à trois gouttes d'acide acétique étendu, puis on évapore au bain-marie jusqu'à siccité. La masse, traitée par l'eau à la température ordinaire, laisse comme résidu l'acide silicique que l'on recueille sur un filtre. On en obtient encore une petite quantité en évaporant de nouveau la liqueur filtrée. On ajoute du chlorure de calcium et on précipite le fluor à l'état de fluorure de calcium de la manière qui a été si souvent indiquée. En opérant ainsi, on obtient la quantité exacte d'acide silicique.

De ces différentes méthodes au moyen desquelles on peut séparer complètement l'acide silicique de la liqueur alcaline et déterminer le fluor dans la liqueur que l'on a séparée de l'acide silicique, la meilleure est sans contredit celle qui consiste à séparer l'acide silicique au moyen de l'oxyde de zinc. Après cette méthode, la méthode dans laquelle on opère cette séparation au moyen de l'acide nitrique, est celle qui donne les meilleurs résultats; les méthodes dans lesquelles on opère cette séparation au moyen de l'acide acétique et du chlorure d'ammonium, sont celles que l'on doit le moins recommander.

On a déjà indiqué (page 766) qu'il n'est souvent pas possible de décomposer les combinaisons insolubles du fluor par la fusion avec un carbonate alcalin, et que, notamment, le fluorure de calcium est loin de pouvoir être décomposé complètement de cette manière, bien que, par la fusion avec un carbonate alcalin, il donne un liquide transparent. Si l'on fait fondre au contraire les fluorures insolubles, et notamment le fluorure de calcium, avec un carbonate alcalin et avec de l'acide silicique, il s'opère une décomposition complète du fluorure de calcium, et il se produit du silicate alcalin et du fluorure alcalin solubles, tandis que la chaux qui était combinée avec l'acide silicique, reste insoluble lorsqu'on traite par l'eau la masse fondue.

C'est donc ici l'endroit, ainsi que cela a déjà été indiqué page 767, de développer la méthode que l'on doit suivre pour l'analyse de ces combinaisons insolubles du fluor.

On mélange la combinaison qui contient du fluorure de calcium ou un autre fluorure insoluble analogue, avec cinq à six fois autant de carbonate alcalin et deux fois et demie autant d'acide silicique pur, et on fait fondre le mélange au-dessus d'une bonne lampe. Pour accélérer la fusion, il est bon d'employer un mélange de poids atomiques égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude. La fusion doit être opérée avec précaution parce que le dégagement d'acide carbonique qui se produit, détermine un fort boursoufflement de la masse qui, si l'on manquait de précaution, pourrait passer par-dessus les bords du creuset. La masse qui était d'abord entrée en fusion, cesse souvent d'être liquide par la calcination ultérieure; quelquefois aussi, par suite de la composition de la substance à analyser, la masse ne fond pas, mais s'agrége seulement, par la calcination à une température rouge intense. Après le refroidissement, on ramollit la masse au moyen de l'eau; on filtre, puis on lave le résidu insoluble. Si la combinaison contenait de l'alumine, on doit ajouter du carbonate d'ammoniaque à la liqueur filtrée et laver le résidu insoluble avec une dissolution étendue de carbonate d'ammoniaque, comme cela a déjà été indiqué page 890. S'il n'y a pas d'alumine, on lave le résidu insoluble avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne bleuisse plus le papier de tournesol.

Dans la liqueur alcaline filtrée, on sépare ensuite l'acide silicique dissous au moyen d'une des méthodes qui ont été indiquées précédemment et de préférence au moyen d'une dissolution ammoniacale d'oxyde de zinc, puis on précipite le fluor à l'état de fluorure de calcium. On peut aussi précipiter de la dissolution l'acide silicique au moyen du chlorure d'ammonium, puis, après avoir filtré, précipiter au moyen d'une dissolution ammoniacale d'oxyde de zinc la petite quantité d'acide silicique qui est restée dissoute.

Passons maintenant à l'examen des silicates naturels qui contiennent du fluor et qui ne peuvent pas être décomposés ou ne peuvent pas être décomposés complètement par les acides, et parmi lesquels nous devons ranger la topaze, la chondrodite et quelques micas, notamment les lépidolithes. D'autres espèces de micas ne contiennent au contraire que de très petites quantités de fluor, et d'autres enfin n'en contiennent pas. Un très grand nombre de minéraux, un grand nombre d'espèces d'hornblendes, la scapolithe, etc., contiennent souvent aussi de petites quantités de fluor, mais souvent aussi ils n'en contiennent pas.

En exposant ces minéraux à une température très élevée, on peut en séparer tout le fluor à l'état de fluorure de silicium. Si donc ces minéraux ne contiennent pas d'eau, on peut déduire la quantité du fluor de la perte de poids qu'ils subissent à une température élevée.

Cette température doit du reste être très élevée. *Forschhammer* nous a appris que la topaze ne perd tout son fluor sous forme de gaz fluorure de

silicium qu'à la température de fusion du fer. *Deville* et *Fouqué* ont confirmé cette indication. Le résidu contient un silicate d'alumine qui est entièrement exempt de fluor.

Pour déterminer dans ces minéraux le fluor, même lorsque la quantité de fluor qu'ils contiennent est très faible, on doit les calciner avec du carbonate de soude et les analyser de la manière qui a été décrite précédemment.

Toutefois, en déterminant de cette manière la quantité du fluor, on a trouvé souvent un chiffre un peu trop faible. Cela venait en partie de ce que quelques silicates, lorsqu'ils contiennent une grande quantité de fluor, ne contiennent pas une quantité d'acide silicique suffisante pour que, par la décomposition au moyen des carbonates alcalins, ils puissent être transformés en fluorures alcalins et en silicates. On doit donc, notamment pour effectuer la décomposition complète de la topaze, ajouter encore à la poudre de ce minéral un poids déterminé d'acide silicique et calciner ce mélange avec un carbonate alcalin. Lorsqu'on détermine alors la quantité de fluor, cette quantité s'accorde avec celle que l'on déduit de la perte de poids que subit le minéral par la calcination au rouge blanc.

Lorsque les combinaisons qui sont formées de silicates et de fluorures sont décomposables par l'acide sulfurique concentré, on pourrait en chasser le fluor à l'état de gaz fluorure de silicium au moyen de l'acide sulfurique concentré, et se servir, pour déterminer le fluor, de la méthode qui a été développée avec détail page 885.

La topaze résiste à l'action de l'acide sulfurique concentré (ANALYSE QUALITATIVE, page 649), et ne peut pas être décomposée de cette manière, pas plus que la plupart des espèces de micas. Si, cependant, après avoir mélangé la topaze en poudre fine avec un poids déterminé d'acide silicique, on mélange le tout dans une cornue de platine avec du bisulfate de potasse et si on fait fondre le tout, la topaze est décomposée complètement et on pourrait en opérer l'analyse de cette manière en recueillant d'une manière convenable le gaz fluorure de silicium qui se dégage et en le décomposant au moyen de l'eau.

Dans les silicates qui sont facilement décomposés par les acides et qui, en se décomposant, laissent séparer l'acide silicique à l'état gélatineux, le fluor n'a pas encore été reconnu jusqu'ici comme partie constituante essentielle. Toutefois *Berzelius* en a trouvé de petites quantités dans l'apophyllite.

Si l'on décompose de la manière ordinaire un pareil silicate par l'acide chlorhydrique, et si, après qu'il est décomposé, on évapore le tout jusqu'à siccité pour séparer l'acide silicique, on n'obtient ordinairement par l'analyse aucune indication de la présence du fluor; en effet la totalité du fluor se volatilise à l'état de fluorure de silicium. C'est par cette raison que l'on n'a souvent pas reconnu la présence d'un fluorure lorsqu'on a fait l'analyse de certains minéraux, et par exemple de l'apophyllite.

Lorsque la quantité de fluor contenue dans la substance à analyser n'est

pas très considérable, ainsi que cela se présente dans l'apophyllite, on décompose la combinaison à la température ordinaire dans un vase de platine, en ayant soin de ne pas employer l'acide chlorhydrique, mais d'employer l'acide nitrique, pour effectuer cette décomposition; en effet ce dernier sépare moins d'acide fluorhydrique que ne le feraient l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. Lorsque la décomposition est effectuée, on étend d'eau, sans évaporer jusqu'à siccité; on laisse l'acide silicique se bien déposer; on le recueille sur un filtre, puis on le lave. L'acide silicique ainsi séparé ne contient ni fluorure, ni hydrofluosilicate. L'apophyllite ne contient ni alumine, ni sesquioxyde de fer; cependant, dans la liqueur séparée de l'acide silicique, on obtient par l'action de l'ammoniaque un léger précipité qui est une combinaison de fluorure de calcium et de silicate de chaux. On peut donc dessécher, calciner, puis peser ce précipité; suivant *Berzelius*, sa composition est exprimée par la formule $3\text{CaF}^2 + (\text{CaO} + \text{SiO}^2)$. — Dans les analyses anciennes, ce précipité a été considéré par quelques chimistes comme étant de l'alumine.

Si la quantité de fluor contenue dans la combinaison est un peu considérable, il vaut mieux, même lorsque le silicate est facilement décomposable par les acides, le calciner avec un carbonate alcalin et le traiter de la même manière que les silicates qui ne sont pas facilement décomposés par les acides.

Quelques silicates qui contiennent de petites quantités d'une combinaison du fluor, et notamment quelques espèces (mais non toutes les espèces) de micas, contiennent de petites quantités d'eau. Si l'on calcine un pareil mica, il perd son eau; mais en même temps il s'en dégage du fluorure de silicium, et si l'on effectue l'expérience dans une petite cornue de porcelaine munie d'un récipient, on trouve après l'opération, dans le récipient, de l'eau qui contient de l'acide hydrofluosilicique et dans laquelle nagent des flocons d'acide silicique. Quelquefois l'eau est pure; mais cela indique alors que le mica à analyser ne contient pas de fluor; d'autre part, quelques micas qui ne fournissent aucune trace d'eau ou n'en fournissent que des traces très faibles par la calcination dans une cornue de porcelaine, contiennent néanmoins du fluor.

On a déterminé, dans les micas qui contiennent du fluor, la quantité d'eau en retranchant de la quantité d'eau que donne la calcination du mica dans une petite cornue de porcelaine, soit que l'on déduise cette eau de la perte qui se produit par la calcination, soit que l'on effectue directement la pesée de l'eau obtenue, la quantité de fluorure de silicium qui correspond à la quantité de fluor que l'on a obtenue par l'analyse du mica. Toutefois on n'a pas encore déterminé d'une manière précise si un mica qui contient de l'eau perd, en même temps que son eau, tout son fluor à l'état de fluorure de silicium par une forte calcination. Si l'on calcine faiblement dans une petite cornue de porcelaine un mica qui contient de l'eau, on obtient quelquefois de l'eau pure qui, non-seulement n'est pas acide, mais présente même une réaction alcaline qui est toutefois peu

prononcée, et ce n'est qu'en le soumettant ultérieurement à une forte calcination qu'il donne de l'acide hydrofluosilicique. On déterminerait assurément d'une manière plus sûre la quantité d'eau des silicates qui contiennent du fluor en les calcinant avec de l'oxyde de plomb (page 888).

— En ce qui concerne du reste le fait que la quantité de fluor et d'eau contenue dans les micas forme une partie constituante essentielle de ces minéraux, cela résulte de ce qu'ils perdent leur éclat et deviennent mats par la calcination. Les micas qui ne contiennent que des traces d'eau, perdent souvent leur coloration par la calcination, mais conservent leur éclat.

On doit encore faire observer en général que, lorsque, dans l'analyse d'un silicate qui contient du fluor, on ne tient pas compte du fluor, soit que l'on en ait méconnu la présence, soit qu'on en ait trouvé la quantité trop petite pour considérer le fluor comme une partie constituante essentielle du minéral, et lorsqu'on a opéré l'analyse de ce minéral de la même manière que l'on aurait opéré celle des silicates qui ne contiennent pas de fluor, en traitant le silicate par l'acide chlorhydrique, soit immédiatement, soit après l'avoir calciné avec un carbonate alcalin et en évaporant jusqu'à siccité, il y a toujours une perte d'acide silicique. Si l'on connaît la quantité de fluor qui existe dans le silicaté, on peut calculer cette perte; en effet cet acide silicique s'est volatilisé à l'état de fluorure de silicium.

Séparation des fluorures et des chlorures contenus dans les combinaisons silicatées.

Outre le fluor, on a trouvé aussi dans une espèce de mica une petite quantité de chlore; mais il est possible que le chlore se rencontre, à côté du fluor, plus fréquemment qu'on ne l'admet actuellement; en effet on n'a cherché que rarement s'il y en avait. — Pour analyser le silicate qui, outre le fluor, contient du chlore, on le traite par un carbonate alcalin, conformément à ce qui a été indiqué page 893, afin de déterminer la quantité du fluor; après avoir été traitée par une dissolution ammoniacale d'oxyde de zinc, la liqueur alcaline que l'on obtient en épuisant la masse calcinée par l'eau est précipitée par le nitrate de chaux. Le précipité est ordinairement formé d'une petite quantité de fluorure de calcium et d'une grande quantité de carbonate de chaux. On le traite de la manière qui a été indiquée page 761. On filtre la liqueur pour en séparer le précipité; on la sur-sature par l'acide nitrique, puis on précipite le chlore à l'état de chlorure d'argent au moyen du nitrate d'argent.

Séparation de l'acide phosphorique dans les combinaisons silicatées.

Si une combinaison silicatée contient de l'acide phosphorique et si cette combinaison est décomposable par les acides, la totalité de l'acide phosphorique se trouve, dans la liqueur filtrée et séparée de l'acide silicique, avec les bases qui étaient combinées avec l'acide silicique et avec l'acide phosphorique. Si le silicate ne contient pas d'alumine, on doit le décom-

poser par l'acide nitrique et évaporer le tout jusqu'à siccité. Il ne faut pas cependant, pour cette évaporation, chauffer trop fortement, mais il faut seulement chauffer au bain-marie, afin qu'il ne puisse pas se volatiliser d'acide phosphorique. On humecte avec de l'acide nitrique la masse desséchée, et, après avoir ajouté de l'eau, on sépare l'acide silicique par filtration. Dans la liqueur filtrée, on sépare les bases de l'acide phosphorique au moyen du mercure métallique, en se conformant aux indications détaillées qui ont été données page 709.

Si au contraire le silicate contient de l'alumine, comme cela arrive le plus fréquemment, on doit opérer l'analyse par d'autres méthodes. Dans le choix de la méthode que l'on emploie, on doit tenir compte de ce que le silicate ne contient avec l'acide silicique et l'acide phosphorique que de l'alumine comme base, ou de ce que, outre l'alumine, il s'y trouve encore d'autres bases.

Dans le premier cas, lorsque, outre l'alumine, il n'y a dans le silicate aucune autre base, et lorsque surtout il n'y a pas de chaux, ni aucune autre base analogue, on peut mélanger le silicate avec un carbonate alcalin et calciner le mélange dans un creuset de platine. On traite ensuite la masse calcinée de la manière qui a été indiquée avec détail page 731, lorsqu'il a été question de la séparation de l'acide phosphorique et de l'alumine. Mais on doit déterminer dans cette analyse le poids de l'acide silicique, ce qui n'était pas nécessaire dans la méthode que l'on a recommandée dans l'endroit indiqué.

Si la substance à analyser contient une grande quantité d'acide phosphorique, une grande quantité d'alumine et une petite quantité d'acide silicique, on doit, avant de la faire fondre avec un carbonate alcalin, y ajouter une quantité d'acide silicique assez forte pour que la masse calcinée contienne environ $1\frac{1}{2}$ partie d'acide silicique pour 2 parties de phosphate d'alumine. L'acide silicique que l'on ajoute, doit avoir été préalablement calciné dans un creuset de platine couvert et pesé très exactement après le refroidissement. On retranche ensuite le poids de cet acide silicique du poids de la totalité de l'acide silicique que l'on obtient par l'analyse.

On peut aussi, après avoir séparé l'acide silicique à la manière ordinaire, sursaturer par un hydrate alcalin la liqueur acide que l'on a séparée de l'acide silicique par filtration, et séparer l'alumine de l'acide phosphorique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure (page 733). Ce mode d'analyse ne peut être appliqué surtout avec avantage qu'aux silicates qui sont facilement décomposables par les acides.

On doit, pour cette analyse, suivre une autre marche lorsque, outre l'alumine, le silicate contient des bases fortes, et notamment de la chaux, de la magnésie et des oxydes alcalins, ou même du sesquioxyde de fer. Ce cas se présente assurément, dans les analyses, plus fréquemment que le premier, dans lequel l'alumine seule se trouve combinée avec l'acide silicique et l'acide phosphorique.

Dans ce cas, on décompose d'abord le silicate de la manière ordinaire par un acide, et de préférence par l'acide chlorhydrique, et on sépare ainsi l'acide silicique dont on détermine la quantité. Mais on doit, dans l'évaporation de la masse décomposée par les acides, avoir soin de ne chauffer qu'au bain-marie afin qu'il ne se volatilise pas d'acide phosphorique. On analyse ensuite au moyen du carbonate de baryte, par la méthode indiquée page 748, la liqueur filtrée et séparée de l'acide silicique, en observant toutefois que, lorsqu'il y a de la chaux, cette méthode est bien plus difficile et exige bien plus de temps.

En ce qui concerne la marche que l'on doit suivre dans l'analyse des silicates qui contiennent de l'acide phosphorique et qui ne peuvent pas être décomposés par les acides, nous ferons remarquer d'abord qu'ils doivent tous être décomposés par la calcination avec les carbonates alcalins. Si, outre l'acide phosphorique et l'acide silicique, les silicates contiennent seulement des bases fortes et du sesquioxyde de fer, mais ne contiennent pas d'alumine, on décompose par l'acide nitrique étendu la masse calcinée; on sépare l'acide silicique et on traite par le mercure métallique la liqueur filtrée et séparée de l'acide silicique.

Si, outre l'acide phosphorique et l'acide silicique, la combinaison ne contient que de l'alumine, mais ne contient aucune base forte, on opère précisément comme pour l'analyse des silicates analogues qui sont décomposables par les acides (page 897). Lorsque la quantité d'acide silicique qui est contenue dans la combinaison n'est pas trop faible, on la calcine avec un carbonate alcalin et on traite par l'eau la masse calcinée.

Mais si, outre l'acide phosphorique et l'acide silicique, le silicate contient encore de l'alumine et des bases fortes, on doit, après l'avoir calciné avec un carbonate alcalin, décomposer par l'acide chlorhydrique la masse calcinée et séparer l'acide silicique par la méthode ordinaire. La dissolution, filtrée et séparée de l'acide silicique, est traitée par le carbonate de baryte conformément à la méthode indiquée avec détail page 748.

Si cependant la combinaison, contenant en outre des oxydes alcalins, a été décomposée par un carbonate alcalin, l'analyse devient plus compliquée, et il vaut mieux alors consacrer une expérience particulière à la détermination des oxydes alcalins. Dans ce but, on décompose au moyen du fluorure d'ammonium ou de l'acide fluorhydrique le silicate préalablement réduit en poudre excessivement fine, en se conformant aux indications détaillées qui ont été données pages 866 et 869; on chasse au moyen de l'acide sulfurique tout l'acide silicique à l'état de fluorure de silicium, et on sépare, au moyen des méthodes qui ont été recommandées précédemment, les bases qui sont combinées, en partie avec l'acide sulfurique et en partie avec l'acide phosphorique. Dans cette analyse, on ne peut pas déterminer avec une grande certitude la quantité d'acide phosphorique; en effet, dans la transformation des fluorures en sulfates, une petite quantité d'acide phosphorique peut être chassée, surtout lorsqu'on sépare, ainsi qu'on le fait ordinairement, l'excès d'acide sulfurique par évaporation. — Si, parmi

les bases, il ne se trouve pas d'alumine, on sépare l'acide phosphorique au moyen de l'acide nitrique et du mercure métallique. — Si, au contraire, il y a de l'alumine, on doit traiter dans la dissolution les sulfates par le carbonate de baryte et séparer ainsi l'acide phosphorique avec l'alumine des bases fortes parmi lesquelles se trouvent les oxydes alcalins.

Séparation de l'acide phosphorique et du fluor contenus dans les combinaisons silicatées.

Comme le fluor accompagne très fréquemment les combinaisons qui contiennent de l'acide phosphorique, ils peuvent se trouver tous deux ensemble dans les mêmes silicates. Dans la marche que l'on doit suivre pour l'analyse de ces silicates, on doit tenir compte de la tendance plus ou moins grande que présentent ces silicates à se décomposer par l'action des acides, et de la nature des bases qui sont combinées avec l'acide phosphorique et l'acide silicique.

Si le silicate est facilement décomposable par les acides, et s'il ne contient que des oxydes alcalins, on le réduit en poudre fine et on le décompose par l'acide nitrique. Sans recueillir sur un filtre l'acide silicique qui s'est séparé, on sature par l'ammoniaque; on ajoute une dissolution de carbonate de zinc dans l'ammoniaque et on évapore au bain-marie jusqu'à siccité. On verse sur la masse desséchée de l'eau qui dissout le fluorure alcalin et le nitrate alcalin, tandis que la totalité de l'acide phosphorique et de l'acide silicique reste insoluble (avec l'oxyde de zinc libre) sous forme de phosphate et de silicate de zinc. On traite le résidu insoluble de la manière qui a été indiquée avec détail précédemment page 890. Dans la dissolution, on précipite au moyen d'un sel de chaux le fluor à l'état de fluorure de calcium, et, après avoir séparé la chaux de la liqueur filtrée, on y détermine la quantité d'oxyde alcalin.

On ne peut cependant pas éviter par cette méthode une petite perte de fluor. En effet, pendant l'évaporation de la liqueur ammoniacale au bain-marie, il peut se dégager de l'ammoniaque, et la liqueur, devenant légèrement acide, peut laisser volatiliser une petite quantité d'acide fluorhydrique. On doit donc, pendant l'évaporation, ajouter de temps en temps un peu d'ammoniaque libre ou bien un petit morceau de carbonate d'ammoniaque; cependant on ne peut pas éviter complètement qu'il se produise ainsi une perte.

On peut du reste l'éviter complètement lorsque, après la décomposition de la combinaison par l'acide nitrique, on sursature le tout par le carbonate de soude, et lorsque, après avoir ajouté à la liqueur ainsi sursaturée la dissolution ammoniacale d'oxyde de zinc, on évapore au bain-marie. On traite ensuite la masse évaporée de la manière qui vient d'être décrite; mais lorsque, dans l'analyse, on suit cette marche, on ne peut pas déterminer dans la même expérience la quantité d'oxyde alcalin contenue dans la combinaison; il faut donc en opérer la détermination par une expérience spéciale.

Mais si le silicate contient des oxydes alcalino-terreux, notamment de la chaux, comme cela arrive très fréquemment, il importe peu que le silicate soit ou ne soit pas facilement décomposable par les acides. En effet on doit dans tous les cas, après l'avoir réduit en poudre fine, le faire fondre avec un carbonate alcalin. On emploie pour cette fusion un mélange de poids égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude, et on prend en poids au moins quatre fois autant de ce mélange que l'on suppose d'acide silicique dans la combinaison. On traite par l'eau la masse fondue et, lorsqu'elle est complètement délayée, on filtre pour séparer le résidu insoluble. Lorsque la fusion a duré assez longtemps, le résidu ne contient pas de fluor et est formé, outre le silicate alcalin, de phosphate et de silicate de chaux; une portion seulement de l'acide phosphorique et de l'acide silicique se trouve dans la dissolution sous forme de phosphate et de silicate alcalins; en effet on a déjà observé précédemment que le phosphate de chaux, même en présence de l'acide silicique, ne peut pas être complètement décomposé par la fusion avec un carbonate alcalin.

La liqueur, filtrée et séparée ainsi du résidu insoluble, est additionnée d'une dissolution de carbonate de zinc dans l'ammoniaque; on ne doit pas employer un excès trop faible de cette dissolution. On évapore au bain-marie jusqu'à siccité et on traite par l'eau la masse lorsqu'elle est complètement sèche. L'eau ne dissout que le fluorure alcalin et le carbonate alcalin; on y détermine la quantité de fluor par la méthode indiquée page 890. Le résidu insoluble est formé de phosphate et de silicate de zinc. On le traite par l'acide chlorhydrique; on évapore jusqu'à siccité au bain-marie à une température très peu élevée; on humecte avec de l'acide chlorhydrique la masse desséchée et on sépare l'acide silicique à la manière ordinaire. On sursature à la température ordinaire la dissolution chlorhydrique par l'ammoniaque et on dissout ainsi complètement le phosphate de zinc; dans cette dissolution, on peut alors précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Le phosphate ammoniaco-magnésien qui se sépare ainsi est exempt d'oxyde de zinc, qui reste dissous dans la liqueur ammoniacale lorsqu'on n'a pas employé une température élevée.

Dans le résidu qui reste après le traitement de la masse fondue par l'eau, on doit encore déterminer l'acide silicique et l'acide phosphorique, ainsi que la chaux, qui s'y trouvent. On le traite par l'acide chlorhydrique; on évapore au bain-marie jusqu'à siccité à une température très peu élevée; on humecte au moyen de l'acide chlorhydrique la masse desséchée et on sépare l'acide silicique de la manière connue. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique, on doit déterminer l'acide phosphorique et la chaux. On la sursature par l'ammoniaque et on détermine ainsi une précipitation de phosphate de chaux $3\text{CaO} + \text{P}^2\text{O}^5$. Suivant que la chaux ou l'acide phosphorique étaient en excès, on opère de la manière qui a été expliquée page 740.

Les meilleures méthodes de séparation sont cependant celles qui con-

sistent à traiter le résidu insoluble, non par l'acide chlorhydrique, mais par l'acide nitrique, et à traiter par le mercure métallique la liqueur nitrique filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique, pour séparer la chaux de l'acide phosphorique (page 709), puis à dissoudre le résidu dans l'acide nitrique, ou bien à ajouter à la liqueur de l'acétate de soude et à précipiter la chaux par l'acide oxalique (page 739). On doit toujours employer ces méthodes, lorsque, outre la chaux, il y a encore d'autres bases fortes et notamment de la magnésie.

Lorsque, dans l'analyse, on suit cette marche, l'acide silicique et l'acide phosphorique sont déterminés en deux portions, le fluor et la chaux au contraire (lorsque cette dernière a été séparée de l'acide phosphorique au moyen du mercure métallique et de l'acide nitrique) en une seule portion.

Si le silicate contient de l'alumine, mais ne contient pas de chaux, on le calcine avec le mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude et on traite par l'eau la masse calcinée. Si le silicate contenait une quantité suffisante d'acide silicique, le résidu insoluble contient la totalité de l'alumine à l'état de combinaison avec l'acide silicique et avec les oxydes alcalins. On le traite de la manière qui a été indiquée précédemment page 731. La liqueur, filtrée et séparée du résidu insoluble, contient du phosphate, du silicate et du carbonate alcalins et en outre du fluorure alcalin; elle contient du reste la totalité de l'acide phosphorique du silicate. On la traite par une dissolution ammoniacale d'oxyde de zinc de la manière qui vient d'être indiquée page 900. — Si le silicate contient une quantité d'acide silicique trop petite pour que l'on puisse opérer la séparation complète de l'acide silicique et de l'alumine, on doit, avant de le faire fondre avec le carbonate alcalin, y ajouter un poids déterminé d'acide silicique.

Mais si, outre l'alumine, le silicate contient encore de la chaux en combinaison avec l'acide phosphorique et le fluor, il peut, après que l'on a fait fondre le silicate et que l'on a traité par l'eau la masse fondue, exister dans le résidu insoluble, outre le silicate d'alumine et le silicate de chaux, de l'acide phosphorique, tandis que la totalité du fluor et une partie de l'acide phosphorique et de l'acide silicique se trouvent dans la dissolution. Après avoir traité par l'acide chlorhydrique le résidu insoluble et en avoir séparé l'acide silicique, on sépare l'acide phosphorique de l'alumine et de la chaux de la manière qui a été indiquée page 748.

Si, dans un pareil silicate, on veut déterminer les oxydes alcalins qui s'y trouvent, on doit consacrer à leur détermination une expérience spéciale. Dans ce but, on décompose le silicate par le fluorure d'ammonium ou par l'acide fluorhydrique (pages 866 et 869). Après que, par la décomposition qui s'est ainsi opérée, tout l'acide silicique et tout le fluor ont été chassés, on obtient comme résidu des sulfates et des phosphates.

Séparation de l'acide sulfurique et du soufre contenus dans les silicates.

Lorsque la combinaison silicatée à analyser contient de l'acide sulfurique et lorsque, après avoir été réduite à l'état pulvérulent, elle peut être décomposée par l'acide chlorhydrique, on doit, pour obtenir l'acide silicique, évaporer presque jusqu'à siccité au bain-marie à une très faible chaleur; on humecte avec de l'acide chlorhydrique la masse desséchée, puis on y verse de l'eau comme à l'ordinaire. La liqueur, filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique, contient la totalité de l'acide sulfurique. On précipite ce dernier au moyen d'une dissolution de chlorure de baryum et on déduit à la manière ordinaire la quantité d'acide sulfurique du poids du sulfate de baryte obtenu. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfate de baryte, on précipite d'abord au moyen de l'acide sulfurique l'excès de baryte et on détermine ensuite les bases qui existaient en même temps dans la combinaison.

Si la substance silicatée dans laquelle il se trouve de l'acide sulfurique ne peut pas être décomposée par l'acide chlorhydrique, on la réduit en poudre fine et on la calcine avec du carbonate de potasse ou du carbonate de soude. On traite par l'eau la masse calcinée, on sursature par l'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie presque jusqu'à siccité, puis on opère comme il vient d'être indiqué.

Lorsqu'une substance silicatée à analyser qui contient du soufre combiné avec un métal sous forme de sulfure, peut être décomposée par les acides et laisse dégager par l'action de ces acides du gaz hydrogène sulfuré, on doit la réduire en poudre fine et la traiter par l'acide nitrique fumant ou par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, en se conformant à ce qui a été indiqué page 617; tout le soufre doit être ainsi transformé en acide sulfurique. — Des combinaisons de silicates et de sulfures existent dans plusieurs espèces de scories et notamment dans les scories de fer. Si, après avoir réduit en poudre fine une pareille combinaison, on la verse dans un ballon qui contient du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique et qui est entièrement rempli de gaz chlore, le tout se pelotonne souvent et devient ainsi plus difficile à décomposer. Il est donc utile de délayer la poudre du silicate avec un peu d'eau avant de l'introduire dans le ballon, parce que cela l'empêche de se pelotonner.

Au lieu de traiter par l'acide nitrique fumant la substance silicatée préalablement pulvérisée, on peut la mélanger intimement avec un mélange de nitrate et de carbonate alcalins et faire fondre le tout avec précaution. On ramollit avec de l'eau la masse fondue et on la traite de la manière qui vient d'être recommandée pour la détermination de l'acide sulfurique dans les silicates non décomposables par les acides. Cette méthode doit surtout être employée lorsque le silicate est difficilement décomposable par l'acide chlorhydrique ou n'est même pas décomposable par cet acide.

Lorsqu'une substance silicatée qui est décomposable par l'acide chlor-

hydrique contient en même temps de l'acide sulfurique et un sulfure, il est souvent intéressant de déterminer séparément la quantité de soufre et la quantité d'acide sulfurique. Dans ce but, on introduit une quantité déterminée de la substance préalablement réduite en poudre fine, dans un petit ballon qui est en communication avec un ou deux récipients contenant une dissolution de bichlorure de cuivre, en ayant soin de disposer le tout comme dans l'appareil représenté page 641. On verse de l'acide chlorhydrique sur le silicate. Par l'action de cet acide, le soufre se dégage, sous forme de gaz hydrogène sulfuré. Comme la quantité de sulfure contenue dans les silicates est souvent très faible, il est nécessaire, dans la plupart des cas, de n'employer qu'un seul récipient rempli de la dissolution de bichlorure de cuivre dans laquelle l'hydrogène sulfuré détermine une production de sulfure de cuivre. On fait bouillir pendant quelque temps le silicate avec l'acide chlorhydrique et on introduit ensuite avec précaution dans le ballon au moyen de l'entonnoir de l'eau ou même une petite quantité d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque afin que les vapeurs d'acide et d'eau ou l'acide carbonique chassent complètement dans la dissolution de bichlorure de cuivre tout le gaz hydrogène sulfuré qui se trouve dans le ballon. Lorsque l'opération est terminée, on traite de la manière qui a été expliquée page 643 le sulfure de cuivre qui s'est formé dans la dissolution de bichlorure de cuivre. On obtient ainsi à l'état de sulfate de baryte la quantité de soufre qu'il contient. — De la masse qui se trouve dans le ballon, on sépare l'acide silicique par filtration, puis on précipite dans la liqueur filtrée à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique que contenait le silicate.

On peut aussi déterminer le soufre et l'acide sulfurique en traitant par l'acide nitrique fumant une quantité déterminée de la combinaison et en déterminant au moyen d'une dissolution de chlorure de baryum, après avoir séparé l'acide silicique, la quantité d'acide sulfurique que contenait la combinaison et la quantité d'acide sulfurique qui s'était produite par l'oxydation du sulfure. On décompose ensuite un autre poids de la combinaison préalablement pulvérisée par l'acide chlorhydrique qui décompose le sulfure en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène sulfuré. Dans la liqueur dont on sépare l'acide silicique, on précipite l'acide sulfurique et on retranche la quantité de ce dernier de celle que l'on avait obtenue par l'autre analyse au moyen de l'acide nitrique, ce qui donne la quantité d'acide sulfurique qui s'est produite par l'oxydation du sulfure. — On doit avoir soin de préserver autant que possible la combinaison du contact de l'air pendant sa décomposition au moyen de l'acide chlorhydrique et de ne pas recueillir, après la décomposition, l'acide silicique sur un filtre, avant qu'il ne se fasse plus sentir aucune odeur d'hydrogène sulfuré.

Outre l'acide sulfurique, les silicates contiennent quelquefois de petites quantités de chlore. L'analyse devient alors plus compliquée, et il vaut souvent mieux déterminer la quantité de chlore par une analyse parti-

culière. Si cependant on n'a que peu de matière pour effectuer l'analyse, on décompose la combinaison par l'acide nitrique étendu ; on sépare l'acide silicique ; on précipite au moyen du nitrate d'argent le chlore à l'état de chlorure d'argent, puis au moyen du nitrate de baryte l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte ; on sépare ensuite simultanément au moyen de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique étendus l'excès de baryte et l'excès d'argent, puis on termine l'analyse de la manière ordinaire.

Mais si en même temps le silicate contient du soufre, il vaut mieux déterminer la quantité de chlore par une expérience particulière, en décomposant ce silicate au moyen de l'acide nitrique étendu. Si la liqueur séparée de l'acide silicique sent l'hydrogène sulfuré, on ne doit pas chauffer pour chasser ce dernier, parce qu'il pourrait en même temps se dégager de l'acide chlorhydrique. On ajoute donc une petite quantité de dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer (page 784) et on peut ensuite précipiter le chlore au moyen du nitrate d'argent.

Plusieurs des silicates qui contiennent en même temps de l'acide sulfurique et du chlore, se dissolvent à la température ordinaire dans les acides étendus, ainsi qu'on l'a déjà observé page 881, et fournissent ainsi une liqueur claire dans laquelle on peut souvent, avant la séparation de l'acide silicique, déterminer la quantité de chlore et la quantité d'acide sulfurique. On ne doit pas négliger dans ce cas de rechercher si le chlorure d'argent contient de l'acide silicique.

Si, dans un silicate, un sulfure facilement décomposable (et notamment un sulfure alcalin) se trouve combiné avec un hyposulfite comme cela paraît se présenter dans l'outremer (*Ritter*) et peut-être aussi dans l'haiüyne, on peut opérer la détermination de l'acide hyposulfureux et celle du soufre contenus dans le sulfure, de la manière qui a été expliquée page 684 ; en effet la combinaison d'hyposulfite de soude et de sulfure de sodium que l'on admet dans l'outremer, ne peut pas en être séparée au moyen de l'ammoniaque.

Séparation de l'oxyde de chrome dans les combinaisons silicatées.

Si une combinaison silicatée contient de l'oxyde de chrome et si elle est décomposable par l'acide chlorhydrique, l'analyse ne présente pas de grandes difficultés. L'oxyde de chrome se trouve alors avec les autres bases dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique et peut en être séparé par les méthodes qui ont été indiquées dans ce qui précède.

Si cependant la combinaison ne peut pas être décomposée par l'acide chlorhydrique, on la calcine à la manière ordinaire avec du carbonate de potasse dans un creuset de platine. On sursature la masse calcinée par l'acide chlorhydrique dans un verre (et non dans une capsule de platine), puis on chauffe le tout ; l'acide chromique qui s'est produit par la calcination est alors réduit à l'état de sesquioxyde de chrome. Pour accélérer la réduction, il est bon d'ajouter à l'acide chlorhydrique une petite quan-

tité d'alcool. L'acide silicique que l'on en sépare à la manière ordinaire est quelquefois d'une couleur brun foncé, ce qui vient de ce qu'il contient du chromate de sesquioxyde de chrome. Cela a lieu même dans la décomposition des silicates qui, comme le pyrope par exemple, contiennent une quantité de chrome qui n'est pas très considérable. Pour obtenir l'acide silicique entièrement pur, on doit le calciner encore une fois avec le carbonate alcalin dans le creuset de platine en opérant comme pour la combinaison silicatée primitive, traiter par l'acide chlorhydrique et l'alcool la masse calcinée, évaporer le tout jusqu'à siccité et humecter avec de l'acide chlorhydrique la masse desséchée ; si l'on traite ensuite par l'eau, il reste de l'acide silicique pur. La liqueur que l'on en sépare en filtrant et qui contient le sesquioxyde de chrome, est mélangée avec celle que l'on avait obtenue d'abord. Dans la suite de l'analyse, on précipite le sesquioxyde de chrome avec le sesquioxyde de fer ou même avec l'alumine ; on l'en sépare ensuite de la manière qui a été indiquée page 513 et page 519.

On peut, par une seule calcination avec le carbonate alcalin, obtenir de l'acide silicique entièrement exempt de chrome en ajoutant au carbonate alcalin une petite quantité de nitrate. Lorsque la quantité de ce dernier n'est pas très considérable, on peut opérer la fusion dans un creuset de platine, surtout lorsqu'on a soin de placer au fond du creuset une petite quantité de carbonate alcalin pur.

Les silicates naturels qui contiennent du chrome comme partie constituante essentielle, sont l'uwarowite (grenat chromo-calcaire) et le pyrope. Il existe en outre de très petites quantités d'oxyde de chrome qui toutefois n'en font pas essentiellement partie, dans plusieurs minéraux, et notamment dans l'émeraude, dans le schillerspath et dans quelques espèces de serpentes. Ce chrome se trouve dans le précipité que l'on obtient par l'action de l'ammoniaque dans la dissolution chlorhydrique, après en avoir séparé l'acide silicique.

Séparation de l'acide vanadique et de l'acide silicique.

L'acide silicique retient l'acide vanadique avec plus de force qu'aucune autre substance. Lorsqu'il est en combinaison avec ce dernier, il est souvent soluble dans les acides et dans les oxydes alcalins, et lorsqu'il a été séparé de cette combinaison, il possède un certain degré de solubilité, ce qui présente de l'inconvénient lorsqu'on veut en opérer le lavage.

On ne connaît aucune autre méthode qui permette de séparer l'acide silicique de l'acide vanadique, que celle qui consiste à verser de l'acide sulfurique concentré sur la combinaison de l'acide silicique et de l'acide vanadique et à ajouter de l'acide fluorhydrique ; on évapore le tout, puis on élève la température afin de chasser l'acide sulfurique. L'acide vanadique reste ainsi comme résidu à l'état pur.

Séparation de l'acide silicique, de l'acide vanadique et de l'acide phosphorique.

L'acide vanadique forme avec l'acide phosphorique et l'acide silicique des combinaisons doubles qui sont cristallisables, solubles dans l'eau, et dont on peut opérer l'analyse en les chauffant d'abord à une température peu élevée et en déterminant ainsi l'eau de cristallisation ; on traite ensuite la combinaison saline par une dissolution de carbonate d'ammoniaque qui laisse comme résidu insoluble une grande partie de l'acide silicique dont on détermine la quantité ; on chasse par évaporation l'excès de carbonate d'ammoniaque et on sépare le vanadate d'ammoniaque du phosphate d'ammoniaque de la manière qui a été indiquée page 721.

Séparation de l'acide tungstique et de l'acide silicique.

L'acide tungstique n'entre comme partie constituante essentielle dans aucun silicate. Le meilleur moyen de le séparer de l'acide silicique est de le faire fondre avec du sulfate acide de potasse. Si l'on traite par l'eau la masse fondue, l'excès de sulfate acide de potasse se dissout d'abord ; le tungstate de potasse se dissout ensuite, tandis que l'acide silicique reste insoluble. Après qu'il a été lavé, il n'est pas encore pur (page 872) ; on le fait fondre avec du carbonate alcalin, puis on le sépare à la manière ordinaire. C'est alors au moyen du nitrate de protoxyde de mercure que l'on sépare le mieux l'acide tungstique de l'oxyde alcalin (page 480).

Séparation de l'acide silicique et des acides du niobium et du tantale.

Les acides du niobium et du tantale n'ont été rencontrés que très rarement avec l'acide silicique dans des combinaisons dont ils étaient une partie constituante essentielle. On peut les en séparer en traitant la combinaison dans une capsule de platine par une petite quantité d'acide fluorhydrique concentré, en additionnant avec précaution le tout d'acide sulfurique concentré et en chauffant jusqu'à ce que non-seulement tout l'acide silicique soit chassé à l'état de fluorure de silicium, mais jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit aussi chassé. On favorise la séparation totale de ce dernier en ajoutant à la masse de petits morceaux de carbonate d'ammoniaque. — On obtient par la perte la quantité d'acide silicique contenue dans les acides métalliques.

Cette méthode ne donne cependant pas des résultats entièrement exacts. Même après que l'on a ajouté de l'acide sulfurique, il se volatilise, avant que l'on chauffe, une petite quantité de fluorure de tantale et de fluorure de niobium (ANALYSE QUALITATIVE, page 293 et page 313). La quantité d'acide tantalique et d'acide hyponiobique que l'on peut perdre de cette manière, s'élève à plusieurs centièmes.

Il vaudrait donc mieux, pour séparer l'acide silicique des acides du tantale et du niobium, faire fondre la combinaison dans un creuset d'argent

avec le double ou le triple de son poids d'hydrate de soude. Si l'on traite la masse fondue par l'eau, le silicate de soude se dissout tandis que le tantalate et l'hyponiobate de soude restent insolubles et peuvent être lavés avec une dissolution d'hydrate de soude ou de carbonate de soude, jusqu'à ce que, en sursaturant l'eau de lavage par l'acide chlorhydrique et en évaporant jusqu'à siccité, on ne puisse plus y retrouver aucune trace d'acide silicique. On détermine alors dans les dissolutions alcalines la quantité d'acide silicique et dans les sels de soude insolubles que l'on dissout dans l'eau, les acides du tantale et du niobium (page 466 et page 476). On doit toutefois observer que la valeur de ce mode de séparation n'a pas encore été confirmée par l'expérience.

Séparation de l'acide titanique dans les silicates.

On rencontre très fréquemment l'acide titanique dans les silicates. Ou bien il est une partie constituante essentielle des silicates, comme cela se présente dans la titanite, la tschewkinitite, l'ytrotitanite, la schorlamite et la mosandrite; ou bien il ne s'y trouve qu'en très petite quantité, ainsi que cela se présente dans un très grand nombre de combinaisons silicatées naturelles, comme la cymophane, la cyanite, l'achmite et quelques espèces de micas, etc.; il est du reste probable que l'acide titanique se rencontre dans les silicates plus fréquemment qu'on ne serait porté à l'admettre d'après les analyses opérées jusqu'ici; en effet de petites quantités d'acide titanique ont souvent échappé aux analystes.

Dans l'analyse des silicates qui contiennent de l'acide titanique, on doit opérer avec précaution pour éviter qu'une partie de l'acide titanique ne soit mélangée avec l'acide silicique. L'acide silicique que fournissent les silicates qui contiennent de l'acide titanique, doit donc être soumis à un essai tout à fait spécial qui permette de s'assurer qu'il est pur et ne contient pas d'acide titanique.

Les silicates qui contiennent de l'acide titanique peuvent souvent être facilement décomposés par les acides; mais souvent aussi ils résistent plus fortement à l'action des acides. Lorsqu'elle a été préalablement réduite en poudre fine, la tschewkinitite se prend en gelée par l'action de l'acide chlorhydrique; ce phénomène n'a cependant pas lieu à la température ordinaire, mais se produit seulement avec l'aide d'une très faible élévation de température. On ne doit pas chauffer trop fortement pour favoriser l'action de l'acide, parce qu'il pourrait arriver alors que l'acide silicique qui se sépare à l'état gélatineux, contienne une quantité assez considérable d'acide titanique. Il convient encore bien moins d'évaporer le tout jusqu'à siccité même en chauffant dans ce but à une température très peu élevée parce que la quantité d'acide titanique qui se séparerait avec l'acide silicique, serait encore bien plus considérable. Après avoir ajouté de l'eau froide à la masse gélatineuse, on laisse l'acide silicique se bien déposer, puis on le recueille sur un filtre. Comme la liqueur filtrée et séparée ainsi

de l'acide silicique contient une quantité considérable de protoxyde de fer qui doit être transformé en sesquioxyde de fer pour pouvoir être déterminé, le mieux est d'ajouter de l'eau de chlore. L'eau de chlore produit cette transformation, même à la température ordinaire, par un contact prolongé, tandis que, lorsqu'on veut opérer l'oxydation au moyen de l'acide nitrique, on doit chauffer la liqueur, ce qui pourrait déterminer la précipitation d'une partie de l'acide titanique. Si l'on traite alors par l'ammoniaque, on précipite, en même temps que l'acide titanique et le sesquioxyde de fer, l'oxyde de cerium et les oxydes qui l'accompagnent, ainsi que la petite quantité d'acide silicique qui est restée dissoute. Dans la liqueur filtrée et séparée du précipité formé par l'ammoniaque, on détermine la magnésie, la chaux et les oxydes alcalins qui peuvent être dissous. On dissout à la température ordinaire dans l'acide chlorhydrique le précipité obtenu au moyen de l'ammoniaque. La totalité de l'acide titanique précipité ne se dissoudrait pas si, avant la précipitation par l'ammoniaque, la dissolution avait été chauffée. Le précipité doit donc également être lavé avec de l'eau à la température ordinaire. Dans la dissolution, on sépare l'acide titanique et le sesquioxyde de fer des oxydes du cerium par la méthode décrite page 448.

Bien que le minéral puisse être facilement décomposé par l'acide chlorhydrique et bien que l'acide silicique qui se sépare soit à un état complètement gélatineux, il n'est pas encore pur; en effet lorsqu'on le traite par une dissolution de carbonate de soude, il laisse un résidu considérable qui, dans différentes analyses, peut être de 2 à 4 centièmes. Ce résidu est du reste composé surtout d'acide silicique qui est seulement souillé de petites quantités des autres parties constituantes du minéral et surtout d'acide titanique. On doit le traiter par l'acide fluorhydrique ou par le fluorure d'ammonium et l'acide sulfurique et opérer ainsi la volatilisation complète de l'acide silicique qu'il contient. Mais comme l'acide silicique que l'on sépare des silicates qui contiennent de l'acide titanique, est toujours très impur, il est bon généralement, après en avoir effectué la séparation et en avoir déterminé la quantité, de le traiter par l'acide fluorhydrique ou par le fluorure d'ammonium et l'acide sulfurique et de ne pas le soumettre d'abord à un traitement par le carbonate de soude. On peut chercher à dissoudre avec l'aide de la chaleur dans l'acide sulfurique concentré le résidu que l'on obtient, et lorsqu'on a obtenu une dissolution dans l'eau à la température ordinaire, on peut y ajouter à la liqueur que l'on a séparée de l'acide silicique par filtration.

La titanite (sphène), lorsqu'elle a été préalablement réduite à l'état de poudre très fine, peut aussi être décomposée par l'acide chlorhydrique très concentré; toutefois l'acide silicique ne s'en sépare pas sous forme de gelée, mais s'en sépare sous forme de poudre. Si on traite cette poudre par une dissolution de carbonate de soude, il reste un résidu insoluble qui s'élève presque à la moitié de la poudre employée. Ce résidu contient les trois parties constituantes principales de la titanite, acide silicique,

acide titanique et chaux, mais dans un tout autre rapport que dans la titanite, en sorte que l'on ne peut pas le considérer comme de la titanite non décomposée.

Il existe deux méthodes qui permettent de décomposer les silicates dont l'acide titanique est une des parties constituantes essentielles et qui ne sont décomposées que difficilement par l'acide chlorhydrique. L'une consiste à décomposer le silicate au moyen de l'acide sulfurique concentré ou bien à le faire fondre avec du sulfate acide d'ammoniaque, l'autre à effectuer cette décomposition au moyen de l'acide fluorhydrique ou du fluorure d'ammonium.

Lorsqu'on veut déterminer toutes les parties constituantes d'un pareil silicate, on doit, après l'avoir amené à un état de très grande division, le traiter dans une capsule de platine par un acide sulfurique auquel on ait ajouté à peu près la moitié de son poids d'eau. On évapore, en agitant continuellement avec une spatule de platine, jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser fortement. L'opération ne doit du reste pas être interrompue; en effet lorsque la partie insoluble s'est agglomérée et lorsqu'on veut ensuite chauffer de nouveau, il peut, bien que l'on agite avec soin, se produire tout à coup un soubresaut qui pourrait déterminer une perte. On ne doit pas non plus employer une capsule de platine trop petite.

Après le refroidissement complet, on ajoute de l'eau, en ayant soin de n'effectuer cette addition que peu à peu, afin que l'élévation de température que produisent les matières en se mélangeant, ne soit pas trop considérable; en effet il pourrait ainsi se séparer de l'acide titanique. L'acide silicique qui est resté insoluble, n'est cependant rien moins que pur. En décantant la liqueur pour la séparer de l'acide silicique, on observe tout de suite que ce dernier est mélangé avec une poudre jaunâtre qui, par sa pesanteur et sa couleur, se distingue nettement de l'acide silicique qui est entièrement blanc. Si, cependant, on réitère le traitement par l'acide sulfurique, on observe que la quantité de la poudre jaune diminue; mais c'est seulement après avoir fait subir au résidu plusieurs traitements successifs et avoir étendu d'eau la masse refroidie que l'on obtient de l'acide silicique complètement blanc. Pour ne pas introduire dans la dissolution une trop grande quantité d'acide sulfurique libre, on chasse par évaporation, après chaque traitement, la plus grande partie de l'acide.

Si, après avoir pesé l'acide silicique obtenu, on le traite par une dissolution de carbonate de soude, il reste encore un résidu assez considérable qui, cependant, est bien moins considérable que celui que donne, lorsqu'on le traite par le carbonate de soude, l'acide silicique provenant du traitement du silicate par l'acide chlorhydrique concentré.

On décompose bien mieux les silicates qui contiennent de l'acide titanique, et notamment la titanite, par la fusion avec du sulfate acide d'ammoniaque dont on emploie une quantité environ sextuple de celle du minéral à analyser. Cette substance doit avoir été préalablement réduite

en poudre très fine. On fait fondre le mélange dans un grand creuset de platine ou même dans un ballon de verre vert, analogue à celui que nous avons indiqué page 467 comme pouvant être employé avec avantage pour l'analyse des tantalates. Après le complet refroidissement, on ajoute de l'eau à la masse fondue. L'acide silicique est ainsi séparé de l'acide titanique et de la chaux par une seule opération, et il est bien plus pur que celui qui provient du traitement du silicate par l'acide sulfurique concentré : en effet on peut faire réagir sur le silicate le sulfate acide d'ammoniaque à une température plus élevée que l'acide sulfurique.

On lave l'acide silicique avec de l'eau à la température ordinaire. On doit continuer le lavage pendant très longtemps, et il vaut mieux, pour l'opérer, se servir d'une eau qui tiende en dissolution une petite quantité d'acide chlorhydrique, pour en séparer tout le sulfate de chaux qu'il peut contenir. La liqueur filtrée contient la totalité de l'acide titanique et de la chaux et ordinairement aussi une petite quantité de sesquioxyde de fer. On les sépare au moyen des méthodes qui ont été exposées précédemment (page 449). Le mieux est de précipiter complètement l'acide titanique de la dissolution sulfurique en la soumettant à une ébullition prolongée. L'acide titanique précipité contient sous forme de sesquioxyde de fer la totalité du fer qui était contenu dans le minéral. Après avoir rendu le précipité soluble en le faisant fondre avec du bisulfate de potasse et en traitant la masse fondue par l'eau, on sépare dans la dissolution l'acide titanique du sesquioxyde de fer au moyen de l'acide tartrique et du sulfure d'ammonium. — Comme la quantité du sesquioxyde de fer est toujours peu considérable, il vaut mieux ajouter de l'acide sulfureux à la dissolution dont on a préalablement séparé l'acide silicique et précipiter de cette dissolution l'acide titanique par l'ébullition. Pendant l'ébullition, on ajoute de temps en temps une petite quantité d'acide sulfureux, de manière que la totalité du fer reste dissoute sous forme de protoxyde.

Pour opérer la séparation quantitative de l'acide silicique et de l'acide titanique, on ne peut pas bien employer le bisulfate de potasse. Si, en effet, on les fait fondre tous deux ensemble avec ce sel dans un creuset de platine, ou si on traite de cette manière la titanite préalablement pulvérisée et si on verse sur la masse fondue de l'eau à la température ordinaire, la totalité de l'acide titanique ainsi que les bases qui se trouvaient avec cet acide dans la substance à analyser, se dissolvent; mais l'acide silicique qui s'est séparé, ne peut pas, ainsi que cela a déjà été observé page 872, être séparé complètement du bisulfate de potasse par le lavage au moyen de l'eau. On doit donc purifier l'acide silicique en le faisant fondre avec du carbonate de soude et en séparant de la masse fondue l'acide silicique de la manière qui a été expliquée si souvent.

Une méthode par laquelle on réussit à effectuer la décomposition de la titanite ou d'une combinaison d'acide titanique et d'acide silicique bien mieux qu'au moyen de l'acide sulfurique ou du sulfate acide d'ammoniaque, est celle qui consiste à opérer cette décomposition au moyen de

l'acide fluorhydrique ; dans cette méthode, toutes les parties constituantes ne peuvent cependant pas être obtenues directement, et l'acide silicique en particulier ne peut l'être que par la perte. On opère la décomposition de la combinaison, préalablement réduite en poudre fine, de la même manière qu'on l'opère pour les autres silicates (page 866). La titanite est décomposée par l'acide en s'échauffant considérablement. La masse décomposée est ensuite traitée par l'acide sulfurique concentré ; lorsqu'on a opéré l'expulsion totale du fluorure de silicium et l'expulsion presque totale de l'acide sulfurique, on ajoute encore une fois de l'acide sulfurique étendu d'une petite quantité d'eau et on chauffe jusqu'à ce que l'acide commence à se volatiliser de nouveau. Par l'addition d'une quantité d'eau suffisante, tout se dissout ordinairement, à l'exception d'un résidu peu considérable qui ne s'élève qu'à environ 1 pour 100 de la quantité de la combinaison employée pour l'analyse, et qui est composé de parties à peu près égales d'acide silicique et d'acide titanique, contenant du fer, que l'on peut séparer l'un de l'autre par la fusion avec du sulfate acide d'ammoniaque.

Le moyen le plus convenable de tous pour opérer l'entière décomposition de la titanite est de se servir à cet effet du fluorure d'ammonium. On mélange le minéral préalablement réduit en poudre fine avec huit fois son poids de fluorure d'ammonium et on traite la masse de la manière qui a été indiquée page 869. Si, pour opérer la décomposition des combinaisons du fluor, on chauffe le tout avec de l'acide sulfurique et si on sépare la plus grande partie de l'excès d'acide sulfurique, le résidu se dissout complètement dans une grande quantité d'eau à la température ordinaire, et un seul traitement par le fluorure d'ammonium suffit pour chasser tout l'acide silicique à l'état de fluorure de silicium.

Les méthodes que l'on employait autrefois pour séparer l'acide titanique de l'acide silicique, n'en donnaient qu'une analyse incomplète et ne pouvaient pas donner des résultats aussi exacts que celles qui viennent d'être décrites. On faisait fondre avec un carbonate alcalin le silicate contenant de l'acide titanique, puis on traitait par l'eau la masse fondue. Il se dissout ainsi du silicate alcalin, tandis que le titanate alcalin reste comme résidu insoluble avec une plus ou moins grande quantité d'acide silicique. On sursaturait le tout à la température ordinaire par l'acide chlorhydrique étendu, par l'action duquel tout se dissolvait ordinairement. Par la sursaturation au moyen de l'ammoniaque, l'acide titanique se trouvait précipité simultanément avec l'acide silicique, tandis que la chaux restait dissoute : toutefois la totalité de l'acide silicique n'était pas précipitée. Après avoir lavé le précipité avec de l'eau à la température ordinaire et avoir desséché ce précipité au-dessus de l'acide sulfurique ou bien à une température de 30 à 40 degrés, on s'efforçait de séparer l'acide titanique de l'acide silicique en traitant par l'acide chlorhydrique concentré. Par cette méthode, on ne pouvait, même en opérant avec de très grandes précautions, obtenir que des résultats approximativement exacts.

Fuchs a opéré l'analyse de la titanite par une méthode particulière qu'il nous paraît utile d'apprécier ici. Comme la décomposition du minéral au moyen de l'acide chlorhydrique ne lui semblait pas satisfaisante, il faisait fondre le minéral préalablement réduit en poudre fine avec trois fois autant d'hydrate de potasse, puis, pour séparer l'excès de potasse, il faisait bouillir avec de l'eau la masse calcinée; il se dissolvait ainsi une petite quantité d'acide silicique que l'on séparait à la manière ordinaire et que l'on réunissait avec l'acide silicique que l'on obtenait ultérieurement. Le résidu était traité dans un ballon par un acide chlorhydrique suffisamment concentré; il se dissolvait ainsi avec effervescence en donnant naissance à une production de chaleur. On remplissait ensuite jusqu'au col le ballon avec de l'acide chlorhydrique; on chauffait jusqu'à environ 40 degrés et, après avoir introduit quelques bandes de cuivre dont le poids était exactement déterminé et qui allaient depuis le fond du ballon jusqu'à la surface de la liqueur, on fermait exactement le ballon avec un bouchon de liège imprégné de cire et on l'exposait à une température de 20 à 40 degrés. L'acide silicique se séparait bientôt sous forme gélatineuse et remplissait d'abord toute la capacité du ballon; plus tard, pourvu que l'on eût soin d'agiter fréquemment, le volume de l'acide silicique diminuait de moitié. Déjà, au bout d'un petit nombre d'heures, la liqueur commençait à se colorer en bleu violacé, et, au bout de trois jours, la coloration était devenue si intense que l'opération semblait pouvoir être considérée comme terminée; cependant, pour en être plus sûr, on maintenait encore le ballon sans l'ouvrir pendant trois jours dans un endroit chaud. Au bout de ce temps pendant lequel on ne pouvait plus observer aucune augmentation de l'intensité de la coloration, on transvasait le tout du ballon dans une capsule; on enlevait le cuivre, on le lavait avec soin, on le desséchait bien, puis on le pesait. On filtrait ensuite immédiatement la liqueur et on lavait avec de l'eau chaude l'acide silicique qui s'était séparé. Comme cet acide silicique présentait encore, après son lavage complet, une couleur rougeâtre, on finissait d'en opérer le lavage en se servant pour cela d'acide nitrique très étendu qui lui enlevait encore une petite quantité de cuivre. Après sa calcination, l'acide silicique ainsi purifié était d'un blanc pur et se dissolvait complètement dans l'hydrate de potasse.

La liqueur, filtrée et séparée de l'acide silicique présentant une coloration rougeâtre, était évaporée à siccité avec la première eau de lavage, ce qui déterminait la transformation en acide titanique de l'oxyde de titane dissous dans l'acide chlorhydrique. La masse saline obtenue était traitée par l'eau et par l'ammoniaque, et l'acide titanique insoluble était recueilli rapidement sur un filtre. Il contenait encore des traces de cuivre et d'oxyde de manganèse. Dans la dissolution ammoniacale qui contenait la chaux et l'oxyde de cuivre, on précipitait la première par l'oxalate d'ammoniaque.

La quantité de l'acide titanique était déduite de la perte de poids du

cuire, en admettant que l'oxyde de titane qui était dissous dans l'acide chlorhydrique, présentât la composition Ti^2O^3 .

Quelle que rationnelle que soit cette méthode, elle ne peut pas donner des résultats exacts. On a déjà observé page 438 qu'il n'est pas possible de trouver de cette manière la quantité exacte de l'acide titanique. L'analyse de l'acide titanique que *Fuchs* a faite ainsi, a indiqué dans ce minéral une quantité trop faible d'acide titanique; elle a donné au contraire des quantités de chaux et d'acide silicique plus grandes que celles qui étaient réellement contenues dans le minéral; en effet la chaux et l'acide silicique qui s'étaient séparés ainsi, étaient mélangés d'acide titanique.

On a déjà observé précédemment que l'on rencontre en très petite quantité l'acide titanique dans un très grand nombre de silicates naturels dont il ne forme pas toutefois une partie constituante essentielle. Lorsqu'on veut que cette petite quantité d'acide titanique n'échappe pas à l'observation, on doit essayer avec soin les différentes parties constituantes que l'analyse de ce silicate a fournies.

Si l'on a décomposé les silicates à la manière ordinaire, soit en les traitant par l'acide chlorhydrique, soit en les calcinant avec un carbonate alcalin, et si l'on a obtenu dans les deux cas l'acide silicique en évaporant la liqueur chlorhydrique au bain-marie et en humectant la masse desséchée avec une quantité d'acide chlorhydrique qui ne soit pas trop petite, la portion la plus petite de l'acide titanique se trouve dans l'acide silicique qui s'est séparé, tandis que la plus grande se trouve dans la liqueur chlorhydrique que l'on a séparée de l'acide silicique. En traitant l'acide silicique par l'acide fluorhydrique ou par le fluorure d'ammonium et l'acide sulfurique, on obtient comme résidu cette quantité d'acide titanique mélangée avec de petites quantités des bases qui sont contenues dans le silicate. — Si on sursature par l'ammoniaque la dissolution chlorhydrique des bases, la totalité de l'acide titanique qui était contenu dans la dissolution, se précipite avec le sesquioxyde de fer et l'alumine; on peut chauffer le tout jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée afin d'éviter que le précipité soit souillé d'une certaine quantité de chaux et de magnésie, laver ce précipité avec de l'eau chaude, et, après l'avoir calciné, en déterminer le poids. Après avoir ajouté le résidu peu considérable qui est resté après la volatilisation de l'acide silicique, on dissout le précipité dans l'acide sulfurique concentré, ou bien s'il résiste à l'action de cet acide (ce qui se présente lorsqu'il n'a pas été réduit en poudre fine), on le fait fondre avec du bisulfate de potasse. Il résulte de là que, si l'on a exposé en vain le précipité dans un grand creuset de platine à l'action de l'acide sulfurique concentré seul, on n'a besoin que d'ajouter du sulfate neutre de potasse que l'on a préalablement réduit en poudre très fine, afin d'éviter qu'il ne décrépité, et on fait fondre le tout. On traite la masse fondue par de l'eau à la température ordinaire dans laquelle elle se dissout; on ajoute de l'acide sulfureux et on fait bouillir, ce qui détermine d'abord la transformation du sesquioxyde de fer en protoxyde de fer, puis la précipitation

de l'acide titanique : toutes les bases restent dissoutes. On observe ici toutes les précautions qui ont été indiquées avec détail page 443.

Séparation du bioxyde d'étain dans les combinaisons silicatées.

On n'a pas encore trouvé que le bioxyde d'étain existât comme partie constituante essentielle dans les silicates ; mais on a trouvé qu'il existait en très petite quantité comme partie constituante non essentielle dans quelques combinaisons silicatées. *Berzelius* est le premier qui ait observé la présence de très petites quantités de bioxyde d'étain dans les silicates. On a déjà indiqué page 848 que, fréquemment, on rencontre cet oxyde dans les silicates simultanément avec de très petites quantités d'oxyde de plomb et d'oxyde de cuivre, et on a également indiqué en cet endroit comment on peut séparer ces trois substances les unes des autres. Elles se trouvent dans la liqueur chlorhydrique filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique. Si l'on a décomposé le silicate en le faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré ou bien en le faisant fondre avec du bisulfate de potasse et en traitant par l'eau la masse décomposée, la totalité du bioxyde d'étain reste insoluble avec l'acide silicique.

Séparation du bioxyde de cuivre dans les combinaisons silicatées.

Si une combinaison silicatée contient une plus ou moins grande quantité d'oxyde de cuivre, on précipite cet oxyde au moyen du gaz hydrogène sulfuré dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique. Lorsqu'il n'existe dans le silicate qu'une faible quantité de bioxyde de cuivre, comme cela se présente par exemple dans l'idocrase cuivreuse de Norvège, on peut facilement ne pas s'apercevoir de sa présence, si on ne la sépare pas sous forme de sulfure de cuivre, immédiatement après la séparation de l'acide silicique.

Séparation de l'oxyde de plomb dans les combinaisons silicatées.

Il existe fréquemment, ainsi que nous l'avons déjà observé en plusieurs endroits de cet ouvrage, des traces d'oxyde de plomb dans les silicates ; on a du reste indiqué en même temps la meilleure manière de séparer cet oxyde. Lorsqu'on se trouve en présence de quantités d'oxyde de plomb aussi petites, on n'a pas à craindre que l'acide silicique qui se sépare d'une liqueur chlorhydrique, contienne du chlorure de plomb.

Lorsque, au contraire, une combinaison silicatée, et par exemple un silicate préparé artificiellement, contient une très grande quantité d'oxyde de plomb, il devient difficile, après la décomposition du silicate par l'acide chlorhydrique, de séparer le chlorure de plomb de l'acide silicique, et c'est seulement par un long lavage qu'il est possible d'y arriver. Il est donc bien plus convenable d'employer l'acide nitrique, au lieu d'acide chlorhydrique,

pour opérer dans ce cas la décomposition du silicate et, après avoir séparé l'acide silicique, de précipiter à l'état de sulfure de plomb au moyen du gaz hydrogène sulfuré l'oxyde de plomb dissous.

Mais si le silicate, même après avoir été préalablement réduit en poudre très fine, n'est décomposé que difficilement, ou n'est pas décomposé par l'acide nitrique, on le décompose par la calcination avec un carbonate alcalin. Cette décomposition doit être opérée dans un creuset de platine et on doit éviter d'employer pour cela une chaleur trop élevée et trop prolongée, et éviter surtout que la substance ne soit mélangée de charbon ou de substances organiques, afin qu'une petite quantité d'oxyde de plomb ne soit pas réduite et que le creuset de platine ne soit pas endommagé. Pour éviter toute réduction de l'oxyde de plomb, il est bon d'ajouter au carbonate alcalin une petite quantité de nitrate alcalin. La masse calcinée, après avoir été délayée avec de l'eau, est traitée par l'acide nitrique.

Mais comme, dans ce mode de traitement, le creuset de platine peut être endommagé, il vaut mieux traiter par l'acide fluorhydrique ou par le fluorure d'ammonium dans une capsule de platine le silicate préalablement réduit en poudre fine. On suit entièrement ici la méthode qui a été décrite pages 866 et 869. Mais lorsqu'on a séparé entièrement au moyen de l'acide sulfurique l'acide silicique à l'état de fluorure de silicium, le plomb se trouve dans le résidu sous forme de sulfate de plomb. On humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique et, par des lavages au moyen de l'eau, on sépare le sulfate de plomb des autres sulfates, ce qui présente surtout de la difficulté lorsque le résidu contient en même temps une grande quantité de sulfate de chaux. Comme le sulfate de plomb n'est pas complètement insoluble dans l'eau ni dans l'acide chlorhydrique, on ne peut pas en opérer le lavage complet.

Dans la liqueur filtrée, on précipite d'abord au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de plomb le plomb du sulfate de plomb dissous, puis on détermine les autres bases.

Détermination des quantités respectives de protoxyde de fer et de sesquioxyde de fer, lorsque ces deux oxydes existent ensemble dans les combinaisons silicatées.

Si le minéral est facilement décomposable par l'acide chlorhydrique, on le réduit en poudre et on le traite par cet acide, en ayant soin de maintenir le tout à l'abri du contact de l'air et, sans séparer l'acide silicique, on détermine la quantité de protoxyde de fer, de préférence par méthode volumétrique (page 157). On opère ensuite la détermination totale du fer de la même manière dans une autre quantité de la combinaison dans laquelle on a préalablement réduit le sesquioxyde de fer à l'état de protoxyde. Il est bon de déterminer dans une autre quantité les autres parties constituantes du minéral par les méthodes bien connues que nous avons précédemment décrites.

Si le silicate n'est pas décomposé ou n'est décomposé que très difficile-

ment par l'acide chlorhydrique, on le fait fondre, conformément à ce qui a été indiqué page 161, avec du borax anhydre ou avec de l'acide borique anhydre.

Séparation de la zircone dans les combinaisons silicatées.

La séparation de la zircone dans les combinaisons silicatées présente de grandes difficultés. Dans la combinaison naturelle de l'acide silicique et de la zircone que l'on désigne sous le nom de zircon ou d'hyacinthe, les deux substances sont si intimement combinées, que *Berzelius*, pour opérer la décomposition de cette substance, la traitait d'abord par l'hydrate de potasse, conformément à la méthode indiquée page 871. On décomposait ensuite la masse calcinée au moyen de l'acide chlorhydrique par la méthode connue; on évaporait le tout jusqu'à siccité; on humectait au moyen de l'acide chlorhydrique concentré la masse desséchée et, après avoir ajouté de l'eau, on séparait l'acide silicique par filtration. Même lorsque l'analyse avait été conduite avec beaucoup de précaution, cet acide silicique contenait fréquemment une quantité assez considérable de combinaison non décomposée; après la calcination, on en déterminait le poids. On le traitait ensuite dans un vase de platine par l'acide fluorhydrique concentré qui dissolvait l'acide silicique et laissait comme résidu insoluble la portion de la combinaison qui n'avait pas été décomposée; on en déterminait le poids et on le retranchait de la quantité que l'on avait obtenue d'abord pour l'acide silicique. La dissolution fluorhydrique de l'acide silicique pouvait aussi tenir en dissolution une petite quantité de zircone. On y ajoutait donc de l'acide sulfurique, et on évaporait la dissolution jusqu'à ce que tout le fluorure de silicium et tout l'acide fluorhydrique fussent chassés. On dissolvait le résidu dans l'eau et on précipitait dans la dissolution la zircone au moyen de l'ammoniaque. Après en avoir déterminé le poids, on le retranchait de celui de l'acide silicique. Cette zircone provient de ce que, après la dessiccation de la masse calcinée que l'on a traitée par l'acide chlorhydrique, une partie de la zircone qui avait perdu son acide, ne se dissolvait plus de nouveau dans l'acide chlorhydrique. — Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique, la zircone était précipitée au moyen de l'ammoniaque. Après avoir été calcinée, puis pesée, cette zircone ne pouvait plus se dissoudre que lorsqu'on la faisait chauffer avec de l'acide sulfurique concentré; lorsqu'on étendait d'eau cette dissolution, une petite quantité d'acide silicique restait comme résidu insoluble; on la recueillait sur un filtre, on en déterminait le poids et on le retranchait de celui de la zircone.

Si la zircone contenait encore du sesquioxyde de fer, on l'en séparait par la méthode indiquée page 119.

Il n'est cependant pas nécessaire d'employer une méthode aussi compliquée pour effectuer la séparation de l'acide silicique et de la zircone.

En effet, on peut positivement effectuer la décomposition complète du zircon en le réduisant à un état de très grande division et en le faisant fondre dans un creuset de platine avec un poids quadruple de carbonate alcalin. La décomposition est complète lorsqu'on a soin de maintenir la masse à une température rouge pendant un temps suffisamment prolongé; il n'est pas nécessaire d'élever au moyen d'un chalumeau la température jusqu'au rouge-blanc. Mais lorsqu'on veut séparer ensuite les différentes parties constituantes, il se présente de très grandes difficultés. Si, après le refroidissement, on traite la masse par l'eau, une partie de l'acide silicique se dissout sous forme de silicate alcalin, tandis qu'il reste, comme résidu insoluble, une poudre blanche, lourde, sableuse, qui est composée de silicate et de zirconate alcalins, mais que l'on peut prendre pour du zircon non décomposé, ce qui peut expliquer pourquoi on pensait que le zircon ne pouvait pas être décomposé par la fusion avec un carbonate alcalin. Plus on a employé une grande quantité de carbonate alcalin et plus on a maintenu longtemps la masse en fusion, moins est grande la quantité d'acide silicique qui est contenue dans le résidu insoluble dans l'eau que laisse la masse fondue; il ne paraît cependant pas possible d'en séparer entièrement l'acide silicique par la fusion répétée avec les carbonates alcalins, bien que, du reste, on n'ait pas encore tenté de le faire. Par la fusion avec les carbonates alcalins, la zircone ne devient pas soluble dans l'eau, parce que les zirconates alcalins, comme les titanates alcalins, ne sont pas solubles dans l'eau. Si, après avoir décanté la liqueur qui le surnage, on traite par l'acide chlorhydrique le résidu insoluble de silicate et de titanate alcalins, il se prend en gelée d'autant plus rapidement qu'il contient plus d'acide silicique. On évapore au bain-marie jusqu'à siccité la masse gélatineuse; après avoir saturé d'autre part la dissolution de silicate alcalin par l'acide chlorhydrique, on l'évapore également pour en séparer l'acide silicique. Il est bon de ne pas évaporer ensemble la liqueur et la masse gélatineuse, mais de les évaporer séparément, parce que la zircone est séparée de l'acide silicique d'autant plus complètement qu'elle contient une quantité moindre de ce dernier. La masse gélatineuse, évaporée jusqu'à siccité, est traitée par l'acide chlorhydrique de la manière ordinaire; on y ajoute ensuite de l'eau; on filtre afin de séparer l'acide silicique insoluble et on précipite dans la liqueur filtrée la zircone au moyen de l'ammoniaque. Cette zircone contient la totalité du sesquioxyde de fer qui était contenu dans le zircon; après l'avoir calcinée, on doit donc la rendre soluble en la faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré et séparer le sesquioxyde de fer par les méthodes indiquées précédemment.

Mais l'acide silicique obtenu de cette manière n'est pas plus exempt de zircone que la zircone précipitée par l'ammoniaque n'est exempte d'acide silicique.

L'acide silicique obtenu contient moins de zircone lorsque, pour humecter la masse gélatineuse que l'on a évaporée jusqu'à siccité, on se sert d'acide chlorhydrique très concentré et lorsqu'on ne chauffe pas trop long-

temps, ni trop fortement, la masse desséchée ; il est bon, en effet, d'effectuer la séparation et la dessiccation à une température inférieure à 100 degrés. On connaît deux méthodes qui permettent de séparer de l'acide silicique de petites quantités de zircone. On peut, après avoir pesé l'acide silicique préalablement calciné, traiter cet acide par l'acide sulfurique concentré et chauffer le tout pendant quelque temps jusqu'à ce qu'une portion considérable de l'excès d'acide sulfurique se soit volatilisée. Après le refroidissement, on ajoute de l'eau à la température ordinaire et on filtre pour séparer l'acide silicique insoluble ; la liqueur filtrée tient en dissolution la petite quantité de zircone que l'on précipite par l'ammoniaque. Quelquefois, l'acide silicique, après avoir été calciné, puis pesé, doit être soumis encore une fois à la même opération pour en extraire une trace de zircone ; on doit soumettre de nouveau l'acide silicique au traitement par l'acide sulfurique tant que la liqueur sulfurique, séparée de l'acide silicique, laisse précipiter encore une trace de zircone lorsqu'on la sursature par l'ammoniaque.

On pourrait peut-être simplifier cette opération en évaporant jusqu'à siccité dans une capsule de platine la masse gélatineuse formée de silicate et de zirconate alcalins qui a été séparée par l'action de l'acide chlorhydrique et en traitant immédiatement par l'acide sulfurique concentré le résidu de la dessiccation. On pourrait peut-être séparer ainsi de l'acide silicique par une seule opération toute la zircone qu'il contient.

La seconde méthode par laquelle on peut déterminer la zircone contenue dans l'acide silicique consiste à le traiter dans un vase de platine par l'acide fluorhydrique ou par le fluorure d'ammonium. Lorsque la quantité de zircone contenue dans l'acide silicique est peu considérable, comme cela se présente dans le cas qui nous occupe, l'acide silicique peut, même après une forte calcination, être volatilisé entièrement à l'état de fluorure de silicium. Si, ensuite, on ajoute encore de l'acide sulfurique et si on calcine jusqu'à ce que cet acide soit entièrement chassé, la zircone reste comme résidu. Par cette méthode, on ne détermine du reste l'acide silicique que par la perte.

La zircone, précipitée par l'ammoniaque, contient toujours, ainsi que nous l'avons déjà observé, une petite quantité d'acide silicique ; on la sépare au moyen de l'acide sulfurique de la manière qui vient d'être indiquée : on doit toutefois observer que la zircone en morceaux, telle qu'on l'obtient après la calcination, n'est pas complètement dissoute par l'acide sulfurique concentré, même avec l'aide de la chaleur, mais doit être préalablement réduite en poudre, ce qui ne peut être effectué sans qu'il se produise une perte ; c'est par cette raison que l'on emploie dans l'expérience seulement une certaine partie de la poudre. Au moyen de l'acide fluorhydrique ou du fluorure d'ammonium, la petite quantité d'acide silicique contenue dans la zircone ne peut être séparée que difficilement, même avec l'aide de la calcination.

La décomposition du zircon s'effectue presque mieux au moyen d'un

mélange de carbonate de chaux pur et de chlorure d'ammonium, conformément à la méthode indiquée page 864, qu'elle ne s'effectue au moyen des carbonates alcalins. On mélange le zircon préalablement réduit en poudre fine avec cinq parties de carbonate de chaux et trois quarts de partie de chlorure d'ammonium et on expose le mélange au rouge dans un creuset de platine pendant environ trois quarts d'heure. La masse calcinée est ensuite traitée par l'acide chlorhydrique de la manière indiquée précédemment. Mais, même lorsqu'on opère ainsi la décomposition du zircon, l'acide silicique qui se sépare contient encore une petite quantité de zircone et la zircone contient une petite quantité d'acide silicique ; on les purifie tous deux en les dissolvant dans l'acide sulfurique concentré. *Potyka*, en décomposant le zircon par cette méthode, a obtenu des résultats très exacts.

On ne réussit pas à effectuer au moyen de l'acide fluorhydrique la décomposition complète du zircon, en sorte que l'on ne doit pas recommander ce mode d'opérer. Même au moyen du fluorure d'ammonium, le zircon, préalablement amené à un état de très grande division, n'est décomposé que partiellement, bien que, pour opérer la décomposition du minéral, on ait employé huit fois autant de fluorure d'ammonium.

On ne réussit pas à opérer la séparation de l'acide silicique et de la zircone dans le zircon en faisant fondre ce minéral avec du bisulfate de potasse, bien que l'usage de cette méthode ait été recommandé. On n'obtient ainsi qu'une décomposition tout à fait incomplète du zircon. Si on traite par l'eau la masse fondue, l'acide silicique qui reste insoluble contient encore plus de 25 pour 100 de zircone. Par une nouvelle fusion avec le sulfate acide de potasse, on n'enlève à cet acide silicique qu'une petite quantité de zircone.

Quelques-uns des silicates naturels qui contiennent de la zircone, peuvent, comme l'eudialite et la catapléite, être décomposés par les acides. Pour opérer cette décomposition, on emploie un acide chlorhydrique concentré qui, en réagissant sur l'eudialite préalablement réduite en poudre fine, donne naissance à de l'acide silicique gélatineux. Mais, même lorsqu'on n'évapore pas jusqu'à siccité au bain-marie, l'acide silicique, après avoir été lavé, contient encore une quantité considérable de zircone, et en outre du protoxyde de fer et de la chaux. On n'a pas vérifié par l'expérience si l'eudialite, préalablement réduite en poudre fine, peut être complètement décomposée avec l'aide de la chaleur par l'acide sulfurique concentré ; ce qui pourrait bien réussir, bien que la quantité de chaux qu'elle contient pût rendre l'analyse un peu difficile.

On doit observer ici que l'eudialite contient du chlore. Pour déterminer la quantité de ce dernier, on doit décomposer à la température ordinaire par l'acide nitrique le minéral préalablement réduit en poudre fine, et précipiter, dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'acide silicique, le chlore à l'état de chlorure d'argent au moyen du nitrate d'argent.

Si, outre la zircone, un silicate contient de l'acide hyponitrique, comme

cela se présente dans la wœhlérite, il est difficile de séparer ces substances l'une de l'autre. Comme le minéral est décomposable par l'acide chlorhydrique concentré, on peut séparer au moyen de cet acide la zircone de l'acide silicique et de l'acide hyponiobique. Mais il vaut bien mieux opérer au moyen de l'acide sulfurique concentré avec l'aide de la chaleur la séparation qui présente, du reste, un peu de difficulté à cause de la quantité considérable de chaux que contient le minéral. Lorsque, par l'action de l'acide sulfurique, l'acide silicique et l'acide hyponiobique sont complètement séparés de la zircone, on doit chercher à les séparer l'un de l'autre par la méthode indiquée page 906. Dans la liqueur dont on a séparé ces deux acides, on précipite la zircone au moyen de l'ammoniaque ; on chauffe jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée ; on précipite la chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, puis on détermine la soude à l'état de sulfate de soude.

Si, outre la zircone, il existe de l'acide titanique dans un silicate, comme il paraît probable que cela se présente dans l'ørstedtite, l'analyse devient très difficile ; en effet, le minéral ne peut pas être décomposé par l'acide sulfurique concentré. Si l'on peut bien séparer au moyen de l'acide sulfurique l'acide silicique de la zircone et de l'acide titanique, la séparation de ces deux derniers présente des difficultés que l'on ne peut pas surmonter (page 447).

Séparation du protoxyde de cerium et de l'yttria dans les combinaisons silicatées.

Lorsqu'ils n'ont pas été calcinés, la plupart des minéraux formés par la combinaison de l'acide silicique avec le protoxyde de cerium et l'yttria que l'on rencontre dans la nature, peuvent être facilement décomposés par l'acide chlorhydrique, et l'acide silicique peut en être séparé sous forme gélatineuse par l'action de cet acide. Mais quelquefois ces combinaisons, même après avoir été préalablement réduites en poudre très fine, ne donnent pas une masse gélatineuse par l'action de l'acide chlorhydrique concentré avant que l'on ait chauffé le tout, bien que ce soit seulement à une chaleur très modérée. On doit analyser avec soin l'acide silicique qui s'est séparé pour s'assurer de sa pureté : en effet, il contient souvent plus de parties constituantes étrangères que l'acide silicique qui se sépare des autres silicates qui sont facilement décomposables par l'action des acides.

Quelques-uns de ces silicates ne peuvent être décomposés qu'incomplètement par les acides, et ceux mêmes qui sont facilement décomposables par les acides, perdent cette propriété par la calcination en donnant ordinairement naissance à un phénomène de lumière. Pour les décomposer, il faut alors les calciner avec un carbonate alcalin : on traite ensuite par l'acide chlorhydrique la masse calcinée et on sépare l'acide silicique de la manière connue. D'après *Scheerer*, cet acide silicique présente toujours une coloration rougeâtre, en sorte que l'on devait croire qu'il contenait du sesquioxyde de fer. Mais il ne devient pas noir lorsqu'on l'humecte

avec du sulfure d'ammonium, et ne perd pas sa couleur rougeâtre par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on le fait fondre à plusieurs reprises avec du carbonate de soude et lorsqu'on dissout dans l'eau le silicate de soude produit, il reste comme résidu insoluble une petite quantité d'une poudre rouge qui résiste à l'action de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique, et présente au chalumeau les caractères du cerium. Mais, par l'ébullition avec l'acide sulfurique concentré, cette poudre devient blanche et laisse un résidu d'acide silicique insoluble. La poudre rouge est formée d'acide silicique et d'oxyde de cerium (ou peut-être même d'oxyde de lanthane).

Séparation de la thorine dans les combinaisons silicatées.

La thorite est décomposée par l'acide chlorhydrique, mais seulement lorsqu'on chauffe légèrement. La masse évaporée au bain-marie donne un acide silicique qui, lorsqu'on le traite par une dissolution de carbonate de soude, laisse un résidu insoluble qui contient environ 7 pour 100 de l'acide silicique. Il est formé surtout d'acide silicique; on n'en a cependant pas fait une analyse exacte.

Si, outre la thorine, il se trouve de la zircone dans un silicate, on peut facilement, après avoir séparé l'acide silicique, les séparer au moyen de l'acide oxalique (page 101).

Séparation de la glucine dans les combinaisons silicatées.

Dans la décomposition de quelques substances silicatées au moyen des carbonates alcalins, la glucine forme avec quelques oxydes métalliques des combinaisons qui résistent à l'action décomposante de l'acide chlorhydrique : après que l'on a traité par l'acide chlorhydrique et par l'eau la masse préalablement calcinée avec un carbonate alcalin, ces combinaisons restent comme résidu avec l'acide silicique; elles peuvent être facilement séparées de l'acide silicique par lévigation et peuvent être décomposées soit en les faisant fondre avec du bisulfate de potasse, soit en les faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré.

Séparation de la baryte dans les combinaisons silicatées.

En faisant l'analyse du feldspath, *A. Mitscherlich* a trouvé que, lorsqu'on traite quelques espèces de feldspaths par l'acide fluorhydrique, il se dépose un petit précipité floconneux qui se dissout dans l'acide chlorhydrique avec l'aide de l'ébullition. Ce résidu est formé d'hydrofluosilicate de baryte qui se transforme par l'action de l'acide sulfurique en sulfate de baryte. La quantité de baryte contenue dans le feldspath s'élève à environ 1 pour 100. Sans contredit, on avait souvent considéré autrefois comme de la poudre du minéral qui ne s'était pas décomposée, le sulfate de baryte

qui se sépare dans le traitement du feldspath par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique.

Séparation des combinaisons silicatées les unes des autres lorsqu'elles sont mélangées.

— Analyse des roches et des pierres météoriques.

Les silicates qui se trouvent à la surface de notre globe, sont pour la plus grande partie mélangés entre eux en masses présentant l'aspect de grains plus ou moins gros, et forment ainsi les différentes espèces de roches. Quelques-uns d'entre ces silicates, ainsi que cela se présente par exemple pour quelques espèces [de granits, sont d'un grain si gros, que l'on peut, sans grande peine, séparer mécaniquement l'une de l'autre les différentes parties constituantes du mélange et que l'on peut ensuite les analyser séparément; d'autres au contraire sont d'un grain si fin, que, même avec une loupe, on ne peut pas reconnaître exactement les parties constituantes du mélange, en sorte qu'il est tout à fait impossible de les séparer même incomplètement les unes des autres par voie mécanique. A cette catégorie appartiennent les différentes espèces de schistes argileux, les phonolithes, etc. Dans d'autres roches, on peut bien reconnaître avec une certitude suffisante les différentes parties constituantes du mélange, mais leur séparation mécanique, bien qu'elle puisse être souvent effectuée d'une manière incomplète, peut souvent aussi être tout à fait impossible.

Lorsque, dans une roche, les différents silicates qui s'y trouvent mélangés ne peuvent pas être reconnus avec certitude, même avec une loupe, l'analyse chimique de toute la roche ne peut donner que dans quelques cas des indications concluantes sur les parties constituantes du mélange. Cependant comme les silicates mélangés dans la masse de la roche se comportent au point de vue chimique d'une manière différente à l'égard des réactifs, et notamment à l'égard des acides, il est possible, en s'appuyant sur cette propriété, de séparer les silicates facilement décomposables par les acides de ceux qui sont difficilement décomposables ou ne sont même pas décomposables par les acides, et de les analyser ensuite séparément. Il devient possible de cette manière, en partant de la composition trouvée, de déterminer dans quelques cas les silicates dont le mélange constitue la roche.

Chr. Gmelin a proposé le premier ce procédé pour l'analyse de quelques roches dont les parties constituantes ne peuvent pas être déterminées avec netteté, des phonolithes et des basaltes. *Berzelius* l'a ensuite employé pour l'analyse des pierres météoriques qui sont constituées par un mélange de minéraux qui est analogue à beaucoup de roches terrestres, et, après lui, tous les chimistes qui se sont occupés de ce sujet, l'ont également utilisé.

D'après ce que nous venons de dire, l'analyse des roches s'opère de la manière suivante. On réduit la roche en poudre fine, de préférence dans un mortier d'acier, puis on tamise la poudre au travers d'une fine batiste;

ou bien on la réduit dans un mortier d'agate en petites parcelles excessivement fines et on dessèche à 100 degrés jusqu'à ce qu'il ne se produise plus aucune perte de poids. Il est tout à fait digne de remarque qu'un très grand nombre de ces roches que l'on considère ordinairement comme d'origine volcanique et qui paraissent avoir dû être primitivement à l'état de fusion, contiennent de l'eau qui ne peut souvent pas en être chassée à 100 degrés, ni même à 120 degrés, et qui ne peut en être chassée qu'à une température plus élevée qui doit souvent même atteindre le rouge sombre. Cette eau provient des minéraux de la nature des zéolithes qui ont pris naissance par l'action prolongée de l'eau, de l'acide carbonique et des autres agents, et qui se trouvent ou mélangés à la roche ou cristallisés dans ses cavités. On détermine cette portion d'eau par la perte de poids que subit par la calcination une portion spéciale de la roche, préalablement pulvérisée, que l'on a bien mélangée, puis desséchée à 100 degrés. La poudre ainsi calcinée ne peut plus être employée pour l'analyse ultérieure de la roche, surtout lorsqu'on peut disposer d'une grande quantité de la roche à analyser.

Une autre portion de la poudre préalablement desséchée à 100 degrés, dont la quantité atteigne de 3 à 4 grammes et dont on détermine exactement le poids, est traitée par l'acide chlorhydrique avec lequel on la laisse en contact pendant quelque temps, en ayant soin d'agiter fréquemment. Dans la plupart des cas, une portion des silicates est décomposée et l'acide silicique en est séparé à l'état gélatineux, tandis que l'autre portion résiste plus énergiquement à l'action de l'acide chlorhydrique. Dans tous les cas, on ne doit du reste pas employer ici un acide trop concentré. Un pareil acide attaquerait un peu la combinaison silicatée de la roche qui est difficilement décomposable, ce que l'on doit chercher à éviter autant que possible. C'est ce qui arrive notamment pour la basalte, dans laquelle la partie difficilement décomposable est formée d'augite, tandis que la partie facilement décomposable est formée d'olivine et quelquefois de combinaisons silicatées analogues aux zéolithes et de très petites quantités d'apatite. Si la portion difficilement décomposable de la roche est un minéral analogue au feldspath, on peut (pourvu que ce ne soit pas précisément du labrador ou de l'anorthite) employer, pour opérer la décomposition, un acide chlorhydrique un peu plus concentré; on le peut notamment pour la phonolithe, dont la portion difficilement décomposable est de l'oligoclase ou de l'orthoclase, tandis que la portion facilement décomposable est de la néphéline. Dans les pierres météoriques, la portion difficilement décomposable est formée d'augite, tandis que la portion facilement décomposable est formée d'olivine. Pour en effectuer la décomposition, on doit employer un acide chlorhydrique plus faible.

Par l'action de l'acide chlorhydrique, l'acide silicique de la portion de la roche qui est facilement décomposable par les acides, se sépare ordinairement sous forme gélatineuse. Cependant, ainsi que nous l'indiquerons plus loin, on a décomposé de cette manière, même avec succès, de pareils

mélanges de silicates dans lesquels le silicate facilement décomposable était de l'olivine ou de l'anorthite, que l'on range ordinairement parmi les minéraux dont l'acide silicique n'est pas séparé par les acides sous forme gélatineuse, mais est séparé sous forme pulvérulente. On doit observer ici que, dans ces deux minéraux, l'acide silicique peut être séparé entièrement ou partiellement sous forme gélatineuse par l'action prolongée des acides, et que, notamment, une olivine qui contient beaucoup de protoxyde de fer peut facilement se prendre en gelée par l'action des acides.

Après avoir laissé l'acide réagir pendant quelque temps, on évapore le tout au bain-marie et on humecte avec de l'acide chlorhydrique la masse desséchée. On ajoute ensuite de l'eau et on filtre pour séparer la partie insoluble de la partie soluble.

La partie insoluble est formée des silicates qui ne sont pas décomposés par l'acide chlorhydrique et de l'acide silicique des silicates qui ont été décomposés. Lorsqu'on veut laver cette partie insoluble, il arrive souvent qu'une partie de la poudre fine des silicates non décomposés est entraînée mécaniquement au travers du filtre; mais si l'on ajoute à l'eau de lavage quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on empêche ordinairement qu'il en soit ainsi. Il est du reste toujours bon de ne pas recueillir l'eau de lavage dans le verre même dans lequel se trouve la dissolution chlorhydrique des bases que l'on a séparée de la partie insoluble par filtration.

Après avoir réuni à la liqueur l'eau de lavage claire, on la traite comme la liqueur provenant d'un silicate décomposé par l'acide chlorhydrique dont on a séparé l'acide silicique. Mais on ne doit pas négliger d'y ajouter d'abord une certaine quantité de dissolution d'hydrogène sulfuré qui détermine fréquemment la production de petites traces de sulfures, et notamment de sulfure de cuivre.

Pendant que la partie insoluble est encore humide, on la fait bouillir avec une dissolution de carbonate de soude qui dissout l'acide silicique qui s'est séparé du silicate qui a été décomposé par l'acide chlorhydrique, sans agir sur le silicate qui n'a pas été décomposé. Ce traitement par le carbonate de soude doit être opéré avec certaines précautions; on ne doit toujours faire bouillir dans une capsule de platine qu'une portion de la partie insoluble avec la dissolution de carbonate de soude; on doit étendre d'eau bouillante la partie soluble et la filtrer encore chaude, et on ne doit pas ajouter sur le filtre de nouvelles quantités de dissolution chaude avant que toute celle qui se trouvait sur le filtre se soit écoulée, afin qu'une portion de l'acide silicique ne se sépare pas sur le filtre. On doit toujours employer un grand excès de carbonate de soude et continuer à faire bouillir jusqu'à ce que l'acide silicique soit complètement séparé de la partie insoluble. Enfin on peut faire bouillir aussi avec du carbonate de soude le filtre qui ne doit pas sans utilité être trop grand, et les parcelles de la partie insoluble qui y sont adhérentes; mais il vaut mieux, après avoir fait dessécher le filtre, en séparer tout ce qui s'y trouve déposé et le calciner au contact de l'air à la manière ordinaire; on traite alors la cendre par une

dissolution de carbonate de soude. On lave ensuite d'abord avec de l'eau chaude et on recueille l'eau de lavage dans un autre verre que la liqueur qui s'est écoulée d'abord ; mais on a soin d'ajouter à la dernière eau de lavage une petite quantité d'acide chlorhydrique, tant pour empêcher l'eau de lavage de passer trouble au travers du filtre que surtout pour enlever complètement toute la soude qui peut adhérer à la partie insoluble.

La liqueur alcaline filtrée dont l'acide silicique s'est séparé par le refroidissement sous forme gélatineuse, ou plutôt sous forme floconneuse, est mélangée avec précaution avec l'eau de lavage légèrement acide ; on la sursature ensuite par l'acide chlorhydrique, puis on l'évapore jusqu'à siccité, en observant les précautions qui ont été indiquées précédemment. On obtient ainsi l'acide silicique des silicates qui ont été décomposés par les acides.

On dessèche la partie de la combinaison qui a résisté à l'action de l'acide chlorhydrique et de la dissolution de carbonate de soude. Elle contient quelquefois, comme cela se présente dans les schistes argileux par exemple, du charbon et des restes de matières organiques qui lui communiquent une coloration noire ou noirâtre. La quantité de ces matières peut être déterminée approximativement par la perte de poids que subit la poudre lorsque, après l'avoir desséchée à 100 ou à 120 degrés, on la calcine au contact de l'air. Si en même temps il devait en outre s'y trouver de l'eau, la perte de poids consiste en charbon et en eau.

Le poids des silicates non décomposés par les acides donne celui des silicates qui ont été décomposés par les acides.

Suivant qu'on veut, dans les silicates non décomposés, déterminer ou non les oxydes alcalins, on les décompose, conformément aux indications détaillées qui ont été données précédemment, ou bien par la fusion avec un carbonate alcalin, ou bien au moyen de l'acide fluorhydrique ou du fluorure d'ammonium. On peut du reste, en employant un mélange de chlorure d'ammonium et de carbonate de chaux pour opérer la décomposition et en prenant un poids exactement déterminé du dernier, déterminer par une seule analyse toutes les parties constituantes du silicate. Cette dernière méthode est la plus convenable ; en effet, on n'obtient ordinairement pas des quantités de silicates non décomposables par les acides assez considérables pour être suffisantes pour plusieurs analyses. Lorsqu'on doit déterminer les oxydes alcalins, on doit avoir bien soin de séparer du silicate non décomposé tout le carbonate de soude par lequel il a été traité.

Le reste de l'analyse doit être opéré à la manière ordinaire. On doit également ici essayer d'abord la liqueur au moyen de la dissolution d'hydrogène sulfuré : en effet, de petites quantités de métaux peuvent exister dans la partie de la roche qui n'est pas décomposable par les acides plus fréquemment que dans celle qui est facilement décomposable par les acides. Ils s'y trouvent probablement à l'état de sulfures.

Cette marche ne peut être employée avec avantage et ne peut donner des

résultats certains que dans l'analyse des roches dont la partie non décomposable résiste à l'action de l'acide chlorhydrique. Or on a déjà indiqué, dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 644), qu'il n'existe pas de délimitation rigoureuse entre les silicates relativement à leur manière de se comporter à l'égard des acides, et qu'un très grand nombre de silicates naturels à l'égard desquels on admet qu'ils résistent à l'action des acides, peuvent, lorsqu'ils ont été préalablement réduits en poudre très fine, être décomposés partiellement ou même presque entièrement par une longue digestion et une longue ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré.

Parmi les silicates que l'on rencontre le plus fréquemment dans la nature, notamment dans les roches, le feldspath, l'albite et l'oligoclase, sont ceux qui résistent le mieux à l'action des acides, et il n'y a que les roches dans lesquelles ces silicates existent comme silicates non décomposables, qui peuvent être analysées avec certitude par la méthode indiquée. Ce sont surtout la phonolithe et les roches analogues à la phonolithe qui se prêtent d'autant plus à une analyse par la méthode indiquée qu'elles sont ordinairement mélangées de néphéline qui est très facilement décomposée par les acides et donne naissance, en se décomposant, à de l'acide silicique gélatineux. Outre les roches analogues à la phonolithe, on peut surtout analyser encore de cette manière les roches néphélitiques qui sont formées de néphéline et d'augite, ainsi que les basaltes et la plupart des pierres météoriques qui sont constituées essentiellement par de l'augite et de l'olivine. On peut surtout employer cette méthode pour opérer la décomposition de ces dernières parce que l'olivine qu'elles contiennent et dans laquelle il existe beaucoup de protoxyde de fer, peut se prendre en gelée par l'action des acides. Par l'analyse de ces substances, on obtient des résultats dont on peut conclure d'une manière positive que les mélanges analysés sont réellement formés des minéraux indiqués.

Mais si la roche contient des silicates qui ne sont décomposés que difficilement et partiellement par la digestion avec l'acide chlorhydrique, et dont l'acide silicique ne se sépare pas à l'état gélatineux, mais se sépare à l'état pulvérulent, on ne peut pas savoir d'une manière certaine si la partie du silicate qui a été décomposée présente la même composition que la partie qui n'a pas été décomposée. Nous savons seulement que, suivant *Heideprism*, la diopside très pure et incolore, qui, même lorsqu'elle est en poudre très fine, ne peut être décomposée partiellement qu'avec une excessive difficulté par une longue digestion avec l'acide chlorhydrique concentré, présente dans la partie qui est décomposée la même composition que dans la partie qui ne l'est pas; il n'en est cependant pas de même pour un très grand nombre d'autres silicates. L'analyse de la roche peut donc souvent ne conduire à aucun résultat.

En pareil cas, il vaut donc mieux analyser la roche comme un tout, et la décomposer ou bien en la faisant fondre avec un carbonate alcalin, ou bien en la traitant par le fluorure d'ammonium ou par un mélange de

chlorure d'ammonium et de carbonate de chaux. Lorsque, par un examen minéralogique préalable dans lequel on s'est servi d'une loupe, on a cherché à déterminer les parties constituantes du mélange qui constitue la roche, non-seulement le résultat de l'analyse peut confirmer ou contredire les suppositions que l'on avait faites, mais en outre on peut très souvent, dans le premier cas, déterminer par le calcul le rapport des parties constituantes du mélange qui formait la roche analysée. Si, par exemple, un des silicates que l'on a cru reconnaître par l'examen minéralogique, contient de l'alumine, de la magnésie ou bien un oxyde alcalin, tandis que les autres silicates existant dans la roche n'en contiennent pas, on peut, de la quantité de ces parties constituantes qui a été fournie par l'analyse, déduire la quantité du silicate magnésien ou alcalin.

Admettons, par exemple, qu'une roche soit formée d'augite et de labrador : l'augite contient des silicates de chaux, de magnésie et de protoxyde de fer, tandis que le labrador contient des silicates d'alumine, de chaux, de soude et de potasse (cette dernière ne s'y trouve qu'en petite quantité). Ces deux silicates sont difficilement décomposables par les acides, et l'acide silicique, dans l'un comme dans l'autre, ne se sépare pas à l'état gélatineux, mais se sépare plutôt à l'état pulvérulent. Bien que le labrador soit décomposé par les acides plus facilement que l'augite, la différence entre la tendance à se décomposer que présentent ces deux silicates n'est pas assez grande pour qu'on puisse l'utiliser pour opérer leur séparation. Lorsqu'on a analysé toute la roche, on peut déduire la quantité de labrador de la quantité d'alumine trouvée, en admettant que, dans ce silicate, la quantité d'oxygène de l'acide silicique soit deux fois aussi grande que celle de l'alumine et six fois aussi grande que la somme de celle de la chaux et des oxydes alcalins pris ensemble, en sorte qu'elles sont entre elles comme 6 : 3 : 1. On doit donc ajouter à la quantité d'oxydes alcalins trouvée par l'analyse une quantité de chaux assez grande pour que la quantité d'oxygène de ces bases prises ensemble forme le tiers de la quantité d'oxygène de l'alumine trouvée, et y ajouter en outre une quantité d'acide silicique assez grande pour que la quantité d'oxygène soit le double de celle de l'alumine trouvée. S'il reste encore une quantité d'acide silicique assez grande pour que la quantité d'oxygène de cet acide silicique soit le double de celle de la magnésie et du sesquioxyde de fer trouvés et de la chaux qui reste, cela indique que le silicate dont le mélange avec le labrador constitue la roche, est de l'augite.

Ce calcul n'est du reste pas exact, lorsque l'augite contient une petite quantité d'alumine; or l'augite que l'on rencontre dans les dolérites et les basaltes, contient positivement l'alumine comme partie constituante essentielle. On doit, dans ce cas, traiter la roche par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que, enfin, le labrador dont la décomposition s'effectue plus facilement, soit entièrement décomposé; une partie de l'augite est toujours décomposée ainsi. On traite la partie insoluble par une dissolution de carbonate de soude pour dissoudre l'acide silicique des silicates décom-

posés et on fait l'analyse exacte du silicate resté insoluble qui est constitué par de l'augite contenant de l'alumine. D'après la composition de ce dernier, on calcule la quantité d'augite qui a été décomposée; les autres parties constituantes consistent en labrador. Mais il vaut mieux dans tous les cas, lorsque cela est possible, séparer mécaniquement une quantité de l'augite contenue dans la roche qui soit suffisante pour pouvoir en faire l'analyse et l'analyser séparément.

Lorsqu'on fait l'analyse chimique d'une roche, on doit rechercher avec soin si, outre les silicates, il ne s'y trouve pas encore d'autres substances mélangées avec les silicates, et spécialement des carbonates terreux, de l'oxyde de fer magnétique et de l'apatite.

Lorsqu'il existe des carbonates terreux dans la roche, et notamment du carbonate de chaux, cela indique que la roche est déjà à l'état de décomposition; suivant *Bischof*, la totalité du carbonate de chaux contenue dans les roches provient uniquement de leur décomposition. Les carbonates terreux, surtout lorsqu'ils sont en poudre fine, se dissolvent avec effervescence dans l'acide employé pour opérer la décomposition. On peut trouver la quantité d'acide carbonique en se servant d'un appareil semblable à celui qui sera indiqué plus tard (lorsqu'il sera question de la détermination quantitative de l'ACIDE CARBONIQUE), et en déduire la quantité de carbonate de chaux lorsque l'acide carbonique se trouvait à cet état dans la roche; ou lorsqu'il n'y a pas de chaux parmi les autres parties constituantes du mélange qui constitue la roche, on peut déduire la quantité de carbonate de la quantité de chaux trouvée.

On rencontre l'oxyde de fer magnétique dans un très grand nombre de roches qui ne contiennent du reste que des silicates, et il y est souvent mélangé en grains si fins, qu'il n'est pas possible de les séparer au moyen d'un aimant de la combinaison préalablement réduite en poudre. Lorsqu'on traite la roche par l'acide chlorhydrique, l'oxyde de fer magnétique se dissout avec les bases du silicate décomposable, surtout lorsqu'on a évaporé le tout au bain-marie jusqu'à siccité, bien qu'il se dissolve du reste un peu difficilement dans l'acide chlorhydrique. Si, en dehors de l'oxyde de fer magnétique, le silicate ne contient pas de fer, on peut déduire de la proportion de fer obtenue la quantité d'oxyde de fer magnétique. — Mais comme il existe du fer dans un très grand nombre et même dans la plupart des silicates, et notamment dans ceux qui sont décomposables par les acides, du moins en partie, ainsi que cela se présente pour la plupart des augites, il faut ordinairement trouver d'une autre manière la quantité d'oxyde de fer magnétique. Le fer qui existe dans la plupart des silicates se dissout sous forme de protoxyde de fer dans l'acide qui a été employé pour effectuer la décomposition; c'est seulement lorsqu'il se trouve dans la roche de l'oxyde de fer magnétique, qu'il se dissout dans l'acide, outre le protoxyde de fer, du sesquioxyde de fer. On traite donc par l'acide chlorhydrique à la température ordinaire un poids déterminé de la roche que l'on a préalablement réduite en poudre très fine, et, sans filtrer, on déter-

mine, dans la partie qui s'est dissoute, la quantité de sesquioxyde de fer (page 137), soit au moyen du cuivre métallique, soit au moyen du carbonate de baryte, soit par méthode volumétrique, en donnant la préférence à ce dernier moyen qui est le meilleur; puis, en partant de la composition bien connue de l'oxyde de fer magnétique $\text{FeO} + \text{Fe}^2\text{O}^3$, on calcule la quantité de cet oxyde.

Comme ce mode d'opérer présente toujours un peu d'incertitude à cause de la grande tendance du protoxyde de fer à passer, lorsqu'il est en dissolution, à un degré supérieur d'oxydation, il vaut peut-être mieux, lorsque l'augite ferrugineuse et l'oxyde de fer magnétique se trouvent ensemble dans une roche, déterminer dans la dissolution chlorhydrique leurs quantités respectives de la manière suivante. On soumet la roche préalablement pulvérisée à l'action prolongée de l'acide chlorhydrique, ce qui détermine la dissolution de la totalité de l'oxyde de fer magnétique et d'une portion des parties constituantes de l'augite; l'acide silicique de cette portion de l'augite et la plus grande partie de l'augite restent insolubles. On détermine alors les parties constituantes qui se trouvent dans la dissolution chlorhydrique; on traite la partie insoluble par une dissolution de carbonate de soude pour déterminer l'acide silicique de la portion de l'augite qui a été décomposée, et on analyse exactement l'augite pure qui reste comme résidu. D'après la composition trouvée, on détermine par le calcul les bases qui correspondent à l'acide silicique et on les ajoute à cet acide; le reste du fer se trouvait dans la roche à l'état d'oxyde de fer magnétique. On admet toujours ici, ce qui du reste a été reconnu vrai par une analyse, ainsi que nous l'avons déjà remarqué, que la portion de l'augite qui a été décomposée par les acides, présente la même composition que la portion qui n'a pas été décomposée.

L'apatite existe dans presque toutes les roches, bien que ce ne soit souvent qu'en très petite quantité; on la rencontre en plus grande quantité dans la plupart des basaltes dans lesquelles toutefois sa présence ne peut pas être reconnue à l'œil nu. Dans l'analyse d'une roche quelconque, on ne doit pas négliger de faire digérer avec l'acide nitrique une portion de cette roche préalablement réduite en poudre fine et d'essayer au moyen du molybdate d'ammoniaque une portion de la dissolution nitrique filtrée, afin de rechercher s'il s'y trouve de l'acide phosphorique, en tenant compte toutefois de l'observation que nous avons faite dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 1030). Lorsqu'on a reconnu au moyen de ce réactif la présence d'une quantité d'acide phosphorique assez considérable, on obtient ordinairement aussi, en traitant une autre portion de la dissolution nitrique par le nitrate d'argent, un précipité de chlorure d'argent qui vient de ce que l'apatite contient, outre le phosphate de chaux, du chlorure de calcium et du fluorure de calcium.

Dans l'analyse des roches, il est important d'y déterminer l'apatite lorsqu'elle s'y trouve en quantité seulement un peu considérable. Mais cela

présente un certain degré de difficulté lorsqu'on veut déterminer en même temps la quantité de toutes les bases contenues dans les silicates.

Si, après avoir réduit la roche en poudre fine, on la traite par l'acide chlorhydrique ou par l'acide nitrique, l'apatite se dissout avec les bases du silicate qui a été décomposé. On choisit, dans ce cas, pour effectuer la décomposition, un acide nitrique d'une pesanteur spécifique de 1, 2, et on le laisse réagir à la température ordinaire sur la poudre de la roche. Lorsque la décomposition est opérée, on étend d'eau le tout, sans évaporer au bain-marie; on laisse la partie insoluble se bien décomposer et on filtre; pour éviter qu'une petite quantité du silicate en poudre qui n'a pas été décomposé, ne passe au travers du filtre, ce qui donnerait une liqueur trouble, on additionne l'eau de lavage d'une quantité excessivement petite d'acide nitrique.

On ajoute du nitrate d'argent à la dissolution filtrée afin de précipiter le chlore de l'apatite à l'état de chlorure d'argent. Dans la liqueur que l'on en sépare par filtration, on précipite l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique et on traite ensuite la dissolution filtrée par un excès de carbonate de baryte. On précipite en même temps de cette manière l'acide phosphorique de l'apatite, ainsi que la totalité de l'alumine et du sesquioxyde de fer du silicate qui a été décomposé par l'acide, tandis que les bases fortes restent dissoutes. On opère ensuite conformément aux indications qui ont été données page 729.

De la quantité d'acide phosphorique et de la quantité de chlore que l'on a obtenues, on peut déduire la quantité d'apatite qui s'est dissoute, en

partant de la formule
$$\text{Ca} \begin{matrix} \text{Cl}^2 \\ \text{P}^2 \end{matrix} + (9 \text{CaO} + 3\text{P}^2\text{O}^5).$$
 Dans la détermination

des bases, on doit observer qu'une petite quantité de l'acide silicique du silicate qui a été décomposé par l'acide nitrique, n'a pu être séparée complètement parce que le tout n'avait pas été évaporé jusqu'à siccité.

La portion insoluble qui contient l'acide silicique du silicate décomposé et la totalité du silicate non décomposé, est traitée de la manière qui a été indiquée précédemment page 923.

La quantité de l'apatite ne peut pas être trouvée en faisant fondre avec un carbonate alcalin la roche préalablement pulvérisée et en traitant par l'eau la masse fondue, parce que le phosphate de chaux n'est pas complètement décomposé de cette manière, même en présence de l'acide silicique. On peut cependant décomposer ainsi le fluorure de calcium de l'apatite et s'assurer de la présence du fluor en le précipitant à l'état de fluorure de calcium; on peut même ainsi en déterminer approximativement la quantité. Mais on ne doit pas oublier ici que le fluorure de calcium précipité contient une quantité plus ou moins grande de phosphate de chaux, ce qui vient de ce que, par la fusion avec un carbonate alcalin, une petite quantité de phosphate de chaux est toujours décomposée. Dans le précipité, on détermine la quantité du fluor par la méthode décrite

page 768. Il est nécessaire d'effectuer la détermination du fluor, parce qu'il se pourrait que l'apatite existant dans la roche ne contint pas de fluor, mais contint seulement du chlore, et lors même qu'il existerait dans la roche une assez grande quantité d'apatite dans laquelle il se trouverait beaucoup de fluor, il ne serait pas possible (ANALYSE QUALITATIVE, page 566), à cause de la présence de l'acide silicique, de reconnaître, ou du moins de reconnaître nettement la présence du fluor par l'action exercée sur le verre (après la décomposition par l'acide sulfurique concentré). On peut du reste, lorsqu'il y a de l'acide silicique, s'assurer facilement de la présence du fluor par la méthode indiquée dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 567). On doit cependant observer que la présence du fluor ne peut être démontrée que dans les combinaisons du fluor qui sont décomposées par les acides, comme cela se présente pour l'apatite, mais non dans les combinaisons qui ne sont pour ainsi dire point attaquées même lorsqu'on les fait chauffer avec l'acide sulfurique concentré, comme la topaze. Dans ces combinaisons, on reconnaît la présence du fluor, d'une autre manière qui a été indiquée dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 987).

Si, dans une roche, il se trouve en même temps de l'apatite, de l'oxyde de fer magnétique, de l'augite et un silicate facilement décomposable, on la traite d'abord par l'acide nitrique étendu. Cet acide dissout la totalité de l'apatite et une très petite quantité de l'oxyde de fer magnétique, et décompose complètement le silicate facilement décomposable et une petite quantité de l'augite. On traite alors le résidu par l'acide chlorhydrique qui dissout la totalité de l'oxyde de fer magnétique et décompose une certaine portion de l'augite. Dans le résidu qui reste après ce traitement, on sépare l'acide silicique des silicates décomposés en faisant bouillir avec une dissolution de carbonate de soude, puis on fait l'analyse exacte de l'augite qui reste insoluble. De sa composition et de la quantité de magnésie trouvée (la magnésie manque ordinairement dans le silicate facilement décomposable), on peut déduire la quantité de l'augite qui a été décomposée par l'acide chlorhydrique et par l'acide nitrique. La quantité de fer qui reste provient de l'oxyde de fer magnétique : en effet, le silicate facilement décomposable ne contient ordinairement pas de fer. La quantité de ce dernier est facile à obtenir, après que l'on a déterminé par le calcul la quantité d'apatite contenue dans la dissolution nitrique.

Dans ce mode de détermination, il se présente souvent de très grandes difficultés qui proviennent des petites quantités de matières étrangères qui sont mélangées à la roche, mais qui ne lui sont pas essentielles. Les roches néphélitiques sont, par exemple, composées essentiellement d'augite et de néphéline, et la quantité de la magnésie trouvée peut conduire à des indications exactes; mais si ces roches contiennent une petite quantité d'olivine, les calculs basés sur la détermination de la magnésie donnent des résultats inexacts.

En ce qui concerne les pierres météoriques, elles se comportent d'une

manière tout à fait analogue aux roches terrestres. Elles s'en distinguent en ce qu'elles ne contiennent ordinairement pas, comme ces dernières, des oxydes métalliques, mais sont mélangées de fer métallique, et contiennent du nickel et de très petites quantités de cobalt, d'étain, de cuivre, de soufre et de phosphore, et souvent aussi de petites quantités de sulfure de fer; quelques pierres météoriques, comme celles de Lontalax et de Bishopville, contiennent cependant d'une manière positive de l'oxyde de fer magnétique. Si l'on concasse la pierre météorique en poudre grossière, l'alliage de nickel et de fer peut être enlevé au moyen d'un aimant et séparé, par des lavages sous l'eau, de la portion de roche qui y adhère, de telle sorte qu'il reste des particules de fer qui sont presque d'un blanc d'argent. Mais ces particules renferment encore dans leur intérieur et dans leurs cavités une certaine quantité de substance rocheuse dont une partie se décompose lorsqu'on effectue la dissolution du fer, tandis que l'autre partie se dépose. La séparation mécanique au moyen d'un aimant paraît être facile à opérer, mais elle ne peut pas être complète. Pour enlever de cette manière la plus grande partie de ce qui est attirable à l'aimant, on doit opérer de préférence de la manière suivante : On concasse d'abord la pierre en poudre grossière et on en sépare sous l'eau la portion qui jouit de la faculté magnétique. Lorsqu'aucune particule n'est plus attirée par l'aimant, on broie le résidu en poudre fine, puis on le soumet de nouveau sous l'eau à l'action de l'aimant : on obtient ainsi de nouveau une petite portion de la partie magnétique. On porphyrise alors le résidu. Il contient encore une très petite quantité de sulfure de fer qui ne peut pas être séparée mécaniquement et qui communique à la poudre de la roche une couleur foncée.

Cette poudre de la roche est décomposée par l'acide chlorhydrique concentré. Il s'en dégage une faible odeur d'hydrogène sulfuré, provenant de la décomposition de la petite quantité de sulfure de fer qui n'a pas pu être séparée. Par l'action des acides, une partie des silicates de la pierre météorique est décomposée, ainsi que cela se présente dans les roches terrestres, et l'acide silicique s'en sépare à un état plus ou moins gélatineux, tandis qu'une autre portion des silicates résiste à l'action décomposante de l'acide. L'analyse ultérieure est alors la même que celle des roches terrestres.

On doit seulement observer ici que, dans le résidu qui n'est pas décomposable par les acides, il peut souvent se trouver une petite quantité de fer chromé. Si donc, après que l'on en a séparé, par l'ébullition avec le carbonate de soude l'acide silicique de la portion des silicates qui a été décomposée, on décompose par l'acide fluorhydrique ou par le fluorure d'ammonium le silicate qui n'est pas décomposable par l'acide chlorhydrique, et si l'on chasse complètement l'acide fluorhydrique au moyen de l'acide sulfurique, le fer chromé qui n'a pas été attaqué, reste comme résidu après la dissolution des sulfates. On le décompose par la fusion avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalins (page 517). — Mais si, pour décomposer la portion des silicates qui n'est pas décomposable par les

acides, on a employé les carbonates alcalins, le carbonate de baryte ou un mélange de chlorure d'ammonium et de carbonate de chaux, le fer chromé se trouve dans l'acide silicique qui s'est séparé et lui communique une coloration grise lorsqu'il est humide : toutefois la quantité de fer chromé qu'il contient est si petite que, lorsque cet acide silicique est sec, il paraît blanc. Ce fer chromé reste comme résidu insoluble lorsqu'on opère la dissolution de l'acide silicique en le faisant bouillir avec une dissolution de carbonate de soude. *Berzelius* a toujours trouvé dans ce fer chromé une petite quantité de platine qui, du reste, provenait évidemment du creuset de platine dans lequel la décomposition avait été opérée. Il s'y trouvait toujours en outre du bioxyde d'étain. Par la fusion avec les bases fortes, une très petite partie du fer chromé a été décomposée : on trouve donc dans le peroxyde de fer une trace excessivement faible d'oxyde de chrome, lorsqu'on en effectue la précipitation dans la dissolution chlorhydrique de la masse décomposée.

Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique la poudre de la pierre météorique, il se dégage toujours, ainsi que nous l'avons observé, de l'hydrogène sulfuré qui provient de la décomposition de la petite quantité de sulfure de fer qui se trouve dans la roche. Pour déterminer avec exactitude la quantité de soufre qu'elle contient, on décompose une autre portion de la pierre météorique préalablement pulvérisée par l'eau régale concentrée ou mieux par l'acide chlorhydrique concentré avec addition de chlorate de potasse, afin de transformer autant que possible tout le soufre en acide sulfurique que l'on précipite ensuite dans la dissolution filtrée à l'état de sulfate de baryte au moyen du chlorure de baryum.

Le sulfure de fer existe dans les pierres météoriques, en partie à l'état de sulfure de fer pur FeS , en partie à l'état de pyrite magnétique Fe^2S^8 . Ces deux combinaisons sont également décomposées par l'acide chlorhydrique en donnant naissance à un dégagement de gaz hydrogène sulfuré : le dernier, en se dissolvant, laisse en outre comme résidu une petite quantité de soufre.

Dans l'analyse de l'alliage de nickel et de fer que l'on a séparé au moyen de l'aimant, on doit faire attention à ce qu'il contient encore une petite quantité de la poudre de la roche dont les parties constituantes doivent également être séparées et déterminées par l'analyse. Dans ce but, on le traite par l'eau régale, avec laquelle on le fait digérer jusqu'à ce qu'il soit entièrement décomposé et presque entièrement dissous. On évapore le tout à une température peu élevée, en ayant soin de terminer l'évaporation au bain-marie et on humecte avec de l'acide chlorhydrique la masse desséchée. Après l'addition de l'eau, il reste une petite quantité d'acide silicique que l'on sépare en filtrant. Dans la liqueur filtrée, on précipite d'abord au moyen du chlorure de baryum l'acide sulfurique qui s'est produit par l'oxydation du soufre, puis on traite la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré qui précipite à l'état de sulfures le cuivre et l'étain que l'on peut séparer l'un de l'autre par la fusion avec un mélange de carbonate de soude et de soufre

(page 397). Dans la liqueur filtrée, on transforme le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer en l'oxydant au moyen de l'acide nitrique ou bien au moyen d'une petite quantité de chlorate de potasse, puis on précipite ce sesquioxyde de fer au moyen du carbonate de baryte. La petite quantité d'acide phosphorique qui s'est produite par l'oxydation du phosphore est précipitée avec ce sesquioxyde de fer. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique; on sépare la baryte au moyen de l'acide sulfurique et on précipite au moyen de l'ammoniaque le sesquioxyde de fer avec la petite quantité d'acide phosphorique. Après avoir desséché le précipité, on le fait fondre avec un carbonate alcalin et on sépare ainsi le sesquioxyde de fer de l'acide phosphorique (page 725). — Dans la liqueur filtrée et séparée du sesquioxyde de fer précipité, il se trouve encore, outre l'oxyde de nickel et l'oxyde de cobalt, de petites quantités de chaux et de magnésie qui étaient combinées avec l'acide silicique et, dans cet état, ne pouvaient pas être séparées complètement par voie mécanique des particules magnétiques de la pierre météorique.

Analyse de la terre arable.

On a déjà fait voir dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 990) quelles sont les substances dont le mélange constitue ordinairement les différentes espèces de terres arables. On a observé en cet endroit qu'il est rarement d'une grande importance d'opérer l'analyse quantitative complète d'une terre arable. La séparation mécanique des parties dont le mélange constitue la terre arable à analyser, lorsqu'on vient y joindre, d'une part, l'analyse qualitative de cette terre dont on a donné l'indication dans la première partie et, d'autre part, la détermination quantitative des parties constituantes les plus importantes de cette terre arable, est, dans la plupart des cas, plus importante qu'une analyse quantitative complète. Cette dernière ne présente de l'importance que dans des cas très rares.

Lorsqu'on veut l'effectuer, il est du reste nécessaire d'opérer d'abord une séparation mécanique approximative des parties constituantes dont le mélange forme cette terre arable. On opère cette séparation d'abord par le tamisage, puis par la lévigation au moyen de l'eau, et on sépare ainsi les parcelles les plus grossières du mélange de celles qui sont plus fines.

Les différentes espèces de terres arables contiennent encore des principes organiques parmi lesquels il peut se trouver de l'ammoniaque, ainsi que de l'eau dont la détermination quantitative est importante.

Pour l'effectuer, on dessèche à une température de 100 à 130 degrés, pour être plus sûr que toute l'eau soit chassée, une quantité déterminée de la terre arable que l'on a préalablement desséchée à l'air, ou bien dans l'état où elle se trouve, ou bien, après en avoir séparé mécaniquement par la lévigation les particules les plus grossières.

On calcine une quantité de la terre préalablement desséchée qui ne soit

pas trop faible et qui s'élève à environ 6 à 10 grammes, dans un creuset de platine ou dans une capsule de platine, afin d'opérer la combustion complète des parties constituantes organiques. Pendant la calcination, on agite fréquemment avec une spatule de platine pour mettre en contact avec l'air toutes les parties de la terre arable. Comme les carbonates terreux qui se trouvent dans cette terre peuvent avoir perdu par la calcination une partie de leur acide carbonique, on verse goutte à goutte, après le refroidissement, sur la masse calcinée, une dissolution de carbonate d'ammoniaque et on la traite de la manière qui a été indiquée page 33 pour le traitement du carbonate de chaux qui provient de la calcination de l'oxalate de chaux. — La perte de poids ne consiste du reste pas seulement en substances organiques qui ont été détruites par la calcination ; mais elle comprend aussi l'ammoniaque et l'acide nitrique qui étaient contenus dans la terre arable.

Si l'on veut déterminer la quantité des substances que l'on désigne sous le nom de substances humiques, on fait bouillir pendant quelque temps avec une dissolution d'hydrate de potasse une partie de la terre préalablement desséchée, en ayant soin de remplacer continuellement l'eau évaporée, et on lave le résidu. La liqueur brune filtrée est additionnée d'acide chlorhydrique étendu de manière qu'elle devienne faiblement acide. Il se produit ainsi un précipité brun, floconneux ; on le recueille sur un filtre, pesé d'avance, on le lave ; on le dessèche et on le pèse. La dessiccation peut être opérée à une température de 120 à 130 degrés. On obtient ainsi l'humus de la terre arable à analyser. On doit toutefois observer que l'on ne peut pas obtenir de cette manière la quantité exacte de cet humus. Après l'avoir pesé, on en opère la combustion au contact de l'air et on retranche de son poids la quantité de la cendre.

Si l'on veut déterminer la quantité des parties constituantes élémentaires, et notamment celle du nitrogène qui se trouve dans l'humus à l'état d'ammoniaque, on peut opérer cette détermination par des méthodes qui seront indiquées dans les chapitres suivants.

Parmi les parties constituantes grossières de la terre arable, on peut souvent avec facilité, en venant en aide à la vue au moyen d'appareils grossissants et même sans cette précaution, reconnaître nettement chacune d'elles en particulier. Elles forment un sable grossier, consistant ordinairement en parcelles de quartz et de minéraux feldspathiques ou autres qui proviennent des roches environnantes. Si l'on veut déterminer la composition chimique de ces dernières, on doit, après en avoir séparé autant que possible par voie mécanique les parcelles de quartz, les traiter par les méthodes qui ont été décrites précédemment, page 922.

Les particules inorganiques plus fines de la terre arable parmi lesquelles on peut souvent reconnaître au microscope quelques-unes des substances qui s'y trouvent mélangées, et notamment de petites lames de mica, peuvent être traitées de la même manière que les roches lorsqu'on veut en déterminer les parties constituantes ; toutefois on les analyse ordinaire-

ment par d'autres méthodes : en effet, ce sont surtout les petites quantités des acides contenus dans le sol qui jouissent de propriétés actives, dont on veut opérer la détermination. Pour arriver à ce résultat, la méthode suivante est la plus convenable. Après avoir opéré la combustion de la substance organique, on calcine le tout avec un carbonate alcalin ; on soumet la masse calcinée à un traitement par l'eau chaude et on précipite dans la dissolution par le carbonate d'ammoniaque l'acide silicique qui a pu se dissoudre. Il ne se sépare pas complètement ainsi, mais se sépare seulement en très grande partie et contient encore de très petites quantités d'alumine et de magnésie. On sursature la dissolution alcaline par l'acide nitrique étendu ; on détermine dans la liqueur le chlore au moyen du nitrate d'argent et l'acide sulfurique au moyen du nitrate de baryte ; on sépare ensuite en même temps au moyen de l'acide chlorhydrique l'excès d'oxyde d'argent et au moyen de l'acide sulfurique étendu l'excès de baryte ; puis, après avoir sursaturé la liqueur par l'ammoniaque, on précipite au moyen d'un sel de magnésie l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Mais comme, dans la plupart des cas, la quantité d'acide phosphorique contenu dans le sol est très peu considérable, il vaut peut-être mieux, dans le cas où le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien serait assez peu considérable pour ne pas pouvoir être pesé et dans le cas où l'on n'obtiendrait même ni précipité, ni trouble, sursaturer le tout par l'acide nitrique, concentrer beaucoup la liqueur par évaporation, ajouter du molybdate d'ammoniaque et chauffer. Dans le précipité jaune obtenu, on peut déterminer du moins approximativement l'acide phosphorique par la méthode indiquée page 699. On ne peut pas obtenir de cette manière un résultat tout à fait positif, parce que la présence de petites quantités d'acide silicique qui ont pu ne pas être séparées, peut exercer une influence fâcheuse sur la détermination du résultat (ANALYSE QUALITATIVE, page 1030).

Dans le résidu qui n'a pas été dissous par l'eau, on détermine les quantités d'acide silicique, de chaux, de magnésie, d'alumine, ainsi que les oxydes du fer et du manganèse. — On ne peut pas déterminer par la même expérience la quantité des oxydes alcalins.

On admet ici que, dans la terre arable que l'on veut analyser, il existe une quantité d'alumine et d'acide silicique convenable pour que la séparation de l'acide phosphorique puisse réussir de cette manière. Si cependant il n'en est pas ainsi, et si la terre arable est surtout formée de carbonate de chaux et ne contient que peu d'alumine, on peut déterminer la portion de l'acide phosphorique qui est restée combinée avec la chaux dans le résidu insoluble dans l'eau après la fusion avec le carbonate alcalin, en traitant ce résidu par l'acide chlorhydrique ou par l'acide nitrique, en concentrant ensuite la dissolution par évaporation et en séparant l'acide phosphorique au moyen du molybdate d'ammoniaque. Si la quantité d'acide phosphorique est plus considérable, il vaut mieux la déterminer dans la dissolution chlorhydrique au moyen du carbonate de baryte.

En suivant cette marche dans l'analyse de la terre arable, on ne peut pas y déterminer la quantité des oxydes alcalins dont la présence a cependant de l'importance. Pour y trouver la quantité des oxydes alcalins et pour séparer en même temps les parties constituantes qui sont solubles dans l'eau des parties constituantes qui sont insolubles, on opère ordinairement de la manière suivante. On traite d'abord par l'eau une quantité considérable (environ 1000 grammes et même plus) de la terre arable préalablement desséchée à l'air : on chauffe le tout ensemble pendant quelque temps, et on lave le résidu avec de l'eau chaude. Ce lavage n'est souvent pas facile à opérer, surtout lorsque la terre arable contient une très grande quantité de sulfate de chaux. On concentre par évaporation la liqueur filtrée et l'eau de lavage (ce qui détermine souvent une séparation de sulfate de chaux), puis on évapore jusqu'à siccité. On calcine légèrement le résidu pour décomposer les matières organiques, puis on pèse. On obtient ainsi la quantité des parties constituantes, solubles dans l'eau, que contenait la terre arable. On traite ensuite par l'eau qui peut laisser comme résidu du sulfate de chaux et peut-être un peu d'acide silicique qui peuvent être séparés l'un de l'autre au moyen d'un traitement ultérieur par l'eau. Dans la dissolution dont on peut consacrer différentes quantités à différentes expériences, on détermine la quantité du chlore au moyen du nitrate d'argent, puis celle de l'acide sulfurique au moyen du nitrate de baryte; on sépare ensuite en même temps l'excès d'oxyde d'argent et l'excès de baryte au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique étendu, puis on détermine les bases et même les oxydes alcalins. Pour déterminer la chaux, on emploie une quantité particulière de la dissolution et non celle dans laquelle l'acide sulfurique a été précipité au moyen du nitrate de baryte. Si la dissolution contient des traces d'acide phosphorique, on ne peut les déterminer qu'au moyen du molybdate d'ammoniaque dans une portion de la dissolution que l'on a préalablement concentrée par évaporation.

Après avoir épuisé la terre arable par l'eau, on traite par l'acide chlorhydrique une partie seulement du résidu. Si le résidu contient une grande quantité de substance organique, on doit, avant de le traiter par l'acide, le calciner légèrement au contact de l'air. On le mélange ensuite avec l'eau, de manière à en former une bouillie claire; on le chauffe et on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique. L'acide carbonique qui se dégage, produit ainsi, dans la plupart des cas, une effervescence; on ajoute un excès d'acide, puis on chauffe encore pendant quelque temps : lorsque l'effervescence a cessé, on filtre, puis on lave le résidu insoluble.

Cet extrait acide de la terre arable contient de l'acide silicique dont la quantité n'est du reste pas considérable, de l'acide sulfurique qui est surtout en combinaison avec la chaux (en effet, la totalité du sulfate de chaux n'a ordinairement pas été complètement enlevée par l'eau), et de l'acide phosphorique en combinaison avec les bases et notamment avec les oxydes alcalins; on sait en effet que cet acide forme, soit avec les oxydes

alcalins, soit avec les oxydes alcalino-terreux, soit avec la magnésie, des combinaisons qui sont insolubles dans l'eau, mais sont solubles dans les acides (ANALYSE QUALITATIVE, page 546). L'acide silicique forme aussi des combinaisons analogues à celles de l'acide phosphorique qui sont décomposées par l'acide chlorhydrique dans lequel les bases se dissolvent. — La dissolution chlorhydrique contient donc presque toutes les bases qui peuvent se trouver dans la terre arable. — L'acide carbonique doit être déterminé par une expérience particulière dans la terre préalablement épuisée par l'eau.

On évapore jusqu'à siccité la dissolution chlorhydrique, en ayant soin de terminer l'évaporation au bain-marie; on humecte avec de l'acide nitrique la masse desséchée pour transformer de nouveau en sesquioxyde tout le protoxyde de fer qui s'est produit aux dépens du sesquioxyde de fer par l'action de la matière organique. On recueille sur un filtre l'acide silicique qui s'est séparé; dans la dissolution acide filtrée, on peut déterminer de différentes manières les bases et les acides qui s'y trouvent, et notamment l'acide phosphorique. Si on sursature la dissolution par l'ammoniaque, puis par l'acide acétique, et si on fait bouillir, le sesquioxyde de fer et l'alumine sont précipités sous forme de combinaison avec l'acide phosphorique. Ordinairement la totalité de cet acide se trouve dans le précipité, tandis que la dissolution filtrée en est exempte et contient la magnésie, les oxydes alcalino-terreux et les oxydes alcalins, ainsi qu'une petite quantité de protoxyde de manganèse lorsqu'il y en avait; on les sépare au moyen des méthodes qui ont été indiquées dans ce qui précède. On sépare l'acide phosphorique du sesquioxyde de fer et de l'alumine par la méthode décrite page 716, en dissolvant le précipité dans l'acide chlorhydrique, en ajoutant de l'acide tartrique et en précipitant l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, à moins que la quantité de cet acide ne soit assez peu considérable pour que l'on ne puisse la reconnaître et la déterminer, du moins approximativement, qu'au moyen du molybdate d'ammoniaque.

Lorsque l'extrait obtenu au moyen de l'acide chlorhydrique contient de l'acide sulfurique, il vaut mieux précipiter ce dernier au moyen du chlorure de baryum dans une partie déterminée de la dissolution acide.

Le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique est formé, dans la plupart des cas, d'argile et de sable en grains plus ou moins gros. Lorsqu'on n'a pas pu les séparer approximativement par lévigation, on peut chauffer une portion du résidu s'élevant à plusieurs grammes avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'une quantité assez forte de cet acide ait été chassée. Après le refroidissement, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique; on laisse le tout en contact pendant plusieurs heures; on traite par l'eau et on lave avec de l'eau. Outre l'alumine de l'argile décomposée, la liqueur filtrée peut contenir encore toutes les bases et même les oxydes alcalins qui se trouvaient dans l'extrait obtenu au moyen de l'acide chlorhydrique. On doit donc en faire l'analyse d'une manière analogue;

on doit notamment chercher s'il ne s'y trouve même pas de l'acide phosphorique. Pour déterminer la quantité d'acide silicique de l'argile qui a été décomposée, on doit analyser le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique, de la manière qui a été indiquée page 923 pour l'analyse des roches.

Le résidu qui est resté insoluble après le traitement par le carbonate de soude, est formé de silicates, analogues au feldspath, qui n'ont pas été décomposés, de sable et d'autres minéraux qui résistent à l'action des acides forts. Si on ne peut pas les séparer les uns des autres par voie mécanique, du moins approximativement, on doit, lorsqu'on veut en connaître la composition, en faire l'analyse comme on ferait celle d'un silicate par les méthodes qui ont été indiquées précédemment.

Si la terre arable est formée surtout de carbonate de chaux, il est bon d'utiliser son traitement immédiat par un acide pour déterminer la quantité d'acide carbonique. Pour opérer cette détermination, on doit, après avoir décomposé la matière organique et avoir remplacé au moyen d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque l'acide carbonique qui a été chassé par la calcination, traiter par l'acide chlorhydrique (ou par l'acide nitrique lorsqu'on veut ultérieurement déterminer le chlore) dans un appareil qui sera décrit plus loin. Dans la dissolution, on peut en outre déterminer par les méthodes connues l'acide sulfurique, l'acide silicique, le chlore, l'acide phosphorique et les bases qui sont dissoutes.—La décomposition préalable des substances organiques est nécessaire dans la plupart des cas parce que, si elle n'avait pas été effectuée, il pourrait se produire, lors du dégagement de l'acide carbonique, des bulles visqueuses qui pourraient facilement déterminer un boursoufflement de la masse.

LVI. — BORE.

DOSAGE DE L'ACIDE BORIQUE.

La détermination quantitative de l'acide borique présente de grandes difficultés. Si l'acide est en dissolution dans l'eau, on ne peut pas en déterminer la quantité totale par l'évaporation de l'eau, ainsi que cela a déjà été expliqué dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 653). — Si l'acide borique se trouve dans une dissolution alcoolique, il se volatilise par l'évaporation, même lorsque cette évaporation a été opérée à une chaleur très peu élevée, une quantité d'acide borique encore plus grande que par l'évaporation d'une dissolution aqueuse.

Lorsque, d'autre part, on chauffe jusqu'à fusion dans un creuset de platine l'acide borique provenant de l'évaporation d'une dissolution aqueuse, son poids diminue continuellement, surtout si l'on n'évite pas avec soin le contact de l'air. La diminution de poids devient plus considérable lors-

qu'on élève la température jusqu'au rouge intense. Cette diminution de poids ne monte cependant qu'à quelques milligrammes lorsque la calcination n'a pas été opérée au contact de l'air humide. Mais si, après le refroidissement, on humecte l'acide borique avec une goutte d'eau et si l'on chauffe jusqu'au rouge, la diminution de poids s'élève à quelques centigrammes, et elle devient encore plus considérable lorsque, au lieu d'eau, on emploie une goutte d'alcool. La meilleure manière d'éviter que, dans la fusion de l'acide borique, il ne se produise une perte de poids, est de mettre à la surface de l'acide une petite quantité de carbonate d'ammoniaque.

On a proposé d'éviter la volatilisation de l'acide borique dans l'évaporation de la dissolution aqueuse en la sursaturant par l'ammoniaque avant de l'évaporer. Mais l'affinité de l'acide borique pour l'ammoniaque est si faible qu'elle se volatilise avec les vapeurs d'eau et n'empêche pas la volatilisation de l'acide borique.

L'addition du chlorure d'ammonium à une dissolution aqueuse d'acide borique ne peut pas empêcher non plus la volatilisation de ce dernier. Lorsque, après avoir ajouté ce sel, on évapore le tout et lorsqu'on calcine ensuite le résidu de la dessiccation dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus aucune vapeur de chlorure d'ammonium, on obtient un résidu qui ne peut plus être amené à fusion à une température à laquelle l'acide borique pur fond très facilement. Lorsqu'on traite par l'eau, il reste comme résidu insoluble une poudre, d'un blanc grisâtre, qui est du nitrure de bore. La quantité de ce nitrure de bore est du reste variable; quelquefois même il ne s'en produit pas. — Si, après y avoir ajouté du chlorure d'ammonium, on évapore une dissolution qui contient des borates alcalins, la plus grande partie de l'oxyde alcalin est transformée en chlorure alcalin.

La quantité d'acide borique contenue dans une dissolution aqueuse ne peut pas être déterminée de la même manière que les quantités d'acide arsénique et d'acide phosphorique, et notamment en ajoutant à la dissolution un poids déterminé d'oxyde de plomb récemment calciné, en évaporant ensuite le tout et en chauffant ou calcinant la masse desséchée (pages 527 et 694). En effet, il n'est pas possible d'empêcher par une addition d'oxyde de plomb la volatilisation de l'acide borique par évaporation.

Même par l'addition d'un poids déterminé de phosphate de soude tribasique $3\text{Na}^2\text{O} + \text{P}^2\text{O}^5$, on ne peut pas obtenir un résultat exact; en effet, ce sel ne peut pas prévenir la volatilisation de l'acide borique contenu dans une dissolution aqueuse.

C'est seulement par l'addition d'un poids déterminé d'un carbonate alcalin fixe que l'on peut arriver à la détermination quantitative exacte de l'acide borique contenu dans une dissolution aqueuse. Mais la méthode est un peu compliquée et exige beaucoup de temps et beaucoup de dextérité.

On préfère le carbonate de soude au carbonate de potasse, parce que sa

pesée exacte peut être effectuée avec plus de facilité. On le pèse à l'état anhydre dans un vase fermé avec un bouchon et on en prend une quantité à peu près une fois et demie aussi grande que celle de l'acide borique que l'on suppose dans la dissolution. On le dissout dans la dissolution et on évapore le tout à une température peu élevée. A la température ordinaire, l'acide carbonique n'est pas séparé des carbonates alcalins par l'acide borique libre ; cette séparation n'a même lieu qu'à un degré très peu prononcé par l'action de la chaleur ainsi que par l'évaporation ; c'est seulement lorsqu'on évapore le tout jusqu'à siccité et lorsqu'on chauffe jusqu'au rouge naissant la masse desséchée que le dégagement d'acide carbonique a lieu ; on doit surtout alors opérer avec précaution. A une température élevée, la masse est liquide, tandis qu'à une température plus basse, elle est visqueuse. Si l'on fait fondre dans un petit creuset de platine à une température aussi forte qu'on peut l'obtenir au moyen d'une lampe, on obtient après le refroidissement un poids constant. Mais si, après avoir calciné d'abord fortement, on chauffe le tout à une température modérée, on fait cette observation tout à fait digne de remarque, que le poids du creuset augmente légèrement ; toutefois il n'est pas possible d'obtenir ainsi un poids constant. Cela ne présente du reste aucune importance pour le résultat, que l'on ait continué la fusion plus ou moins longtemps et que l'on ait chauffé à une température plus ou moins élevée.

Dans la masse fondue, on détermine ensuite l'acide carbonique. On opère cette détermination en le séparant au moyen d'un acide dans des appareils semblables à ceux qui seront décrits dans les chapitres suivants.

Si, du poids de la masse fondue, on retranche la quantité de la soude contenue dans le carbonate de soude employé et la quantité de l'acide carbonique trouvé dans la masse fondue, on obtient avec une grande exactitude la quantité d'acide borique.

Lorsqu'on emploie le carbonate de potasse, les mêmes phénomènes ont lieu, mais on obtient des résultats un peu moins exacts ; en effet, ainsi que nous l'avons déjà observé précédemment, le carbonate de potasse à l'état anhydre ne peut pas être pesé avec la même exactitude que le carbonate de soude.

D'après *Schaffgotsch*, on peut simplifier essentiellement cette méthode lorsque la quantité d'acide borique se trouve comprise entre certaines limites. On peut alors facilement déterminer la quantité de carbonate de soude que l'on ajoute, de telle manière que, pour 2 atomes d'acide borique, il ne se trouve pas moins de 1 et pas plus de 2 atomes de carbonate de soude. Dans ce cas, dans lequel la proportion d'oxygène de l'acide est à la proportion d'oxygène de la base dans un rapport intermédiaire entre 6 : 1 et 3 : 1, tout l'acide carbonique est chassé par l'évaporation et la calcination successives, et le poids du résidu qui ne se modifie pas à l'air, peut alors être déterminé avec exactitude, tandis que les borates alcalins fixes très acides, ainsi que les borates alcalins très basiques, changent continuellement de poids par la calcination, les uns parce qu'il se produit

une perte continue de l'acide borique, et les autres parce qu'il se produit une absorption continue de l'acide carbonique.

Le fort boursoufflement de la masse par la calcination rend ces expériences très difficiles et l'analyse est tout à fait impossible si l'on n'a pas recours à des artifices particuliers, du moins lorsqu'on emploie un creuset de platine de moyenne grandeur; mais on peut l'opérer avec exactitude de la manière suivante. On évapore peu à peu la dissolution d'acide borique avec le carbonate de soude dans une capsule de platine spacieuse, puis, en élevant peu à peu la température, on amène jusqu'à siccité la masse qui était d'abord de consistance sirupeuse et on chauffe enfin plus fortement jusqu'à ce qu'il cesse de se produire des craquements dans la masse. Après avoir laissé refroidir la masse, on la détache de la capsule aussi complètement que possible; on la concasse en morceaux de la grosseur d'une lentille que l'on place sur du papier verni; on détache avec de l'eau chaude la partie qui est restée adhérente aux parois de la capsule; on transvase le tout dans le creuset de platine taré; on évapore avec précaution et on élève la température jusqu'au rouge. On introduit alors peu à peu dans le creuset la masse préalablement concassée, et on détache enfin avec la plume tous les restes de sels qui peuvent être attachés au papier verni, afin de les introduire dans le creuset refroidi. On recouvre ce dernier et on le calcine de nouveau fortement jusqu'à ce qu'il ne se produise plus aucune modification de poids.

Pour la détermination de l'acide borique, le borax neutre est bien plus avantageux à employer que les carbonates alcalins. Si l'on évapore une dissolution d'acide borique avec une quantité de borax neutre assez grande pour que ce borax neutre soit transformé en borax ordinaire, il ne se produit pas la plus petite perte de poids par l'évaporation et la calcination successives de la masse desséchée. S'il se trouve une trop grande quantité d'acide borique libre de telle sorte que le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base soit plus élevé que 6 : 1, il peut, par l'évaporation et la calcination successives de la masse, se volatiliser une petite quantité d'acide borique. Avant de déterminer par la pesée la quantité de borax neutre anhydre que l'on doit employer pour cette expérience, on doit avoir soin de s'assurer qu'il ne contient pas d'acide carbonique dont il a pu facilement absorber des traces pendant sa déshydratation et qu'il ne perd qu'à une température élevée. Du reste, on est sûr qu'il ne contient plus d'acide carbonique lorsqu'on l'a amené à fusion; mais comme il faut, pour atteindre ce résultat, chauffer à une température très élevée que l'on peut seulement obtenir au moyen d'un chalumeau à gaz lorsque le creuset de platine est un peu grand, on doit, si l'on n'a pas de chalumeau à gaz, chauffer le creuset au rouge intense au moyen d'une lampe et maintenir ce creuset à cette température (à laquelle la masse n'entre pas en fusion) jusqu'à ce que deux pesées consécutives n'indiquent plus aucune diminution de poids. En se déshydratant, le borax neutre se boursouffle bien plus fortement que le borax ordinaire et peut facilement passer

par-dessus les bords du creuset de platine. On peut cependant l'éviter entièrement en chauffant d'abord le creuset très faiblement jusqu'à ce que toute espèce de craquement ait cessé. Si l'on n'a pas du borax neutre à sa disposition, on fait fondre ensemble des atomes égaux de borax anhydre et de carbonate de soude anhydre, ou bien on maintient à une température rouge intense, le mélange des deux sels réduits en poudre que l'on a préalablement humecté, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus aucune perte de poids. On fait bien d'employer dans ce cas un peu moins de carbonate de soude; en effet, on est alors plus sûr que la totalité de l'acide carbonique se dégage. — Lorsque, après l'évaporation de la dissolution de borax neutre et d'acide borique anhydre, la masse desséchée introduite dans le creuset de platine se boursoufle beaucoup par l'action de la chaleur, et lorsqu'on craint qu'elle ne passe par-dessus les bords du creuset, on doit presser avec un peu de force le couvercle de platine contre le creuset au moyen d'une spatule de platine et chauffer en même temps à une température plus élevée. — L'augmentation de poids donne la quantité d'acide borique libre.

La méthode que nous venons de décrire pour opérer la détermination quantitative de l'acide borique dans une dissolution aqueuse, ne peut être positivement employée que dans des cas très rares et seulement lorsque cette dissolution ne contient aucune autre matière, à l'exception peut-être de l'ammoniaque, qui se volatilise par elle-même et sans l'intermédiaire du carbonate de soude.

Détermination de l'acide borique dans les borates par la perte, et séparation de l'acide borique et des bases fixes et notamment des oxydes alcalins.

La méthode la plus ancienne qui était déjà employée par *Klaproth*, pour séparer l'acide borique des bases, et notamment de la soude, consistait à décomposer le borate par l'acide sulfurique, à évaporer le tout jusqu'à siccité, à verser de l'alcool sur la masse saline qui restait comme résidu et à l'épuiser par l'alcool bouillant. Comme la plupart des sulfates, et notamment le sulfate de soude, sont insolubles dans l'alcool concentré, ils restent comme résidu, tandis que l'acide borique se dissout. On évapore la dissolution alcoolique à une température peu élevée; on calcine le résidu qui est formé d'acide borique et on pèse cet acide sous forme d'acide borique pur.

Cette méthode ne peut pas donner des résultats exacts. On a déjà indiqué que c'est surtout dans l'évaporation de sa dissolution alcoolique qu'il se volatilise une grande quantité d'acide borique. Cela se présente à un degré encore plus prononcé lorsque la dissolution alcoolique contient de l'acide sulfurique. — D'un autre côté, on a déjà fait remarquer (page 747), lorsqu'il a été question de la séparation de l'acide phosphorique et des bases, que les sulfates, à l'exception des combinaisons des sulfates alcalino-

terreux et du sulfate de plomb, ne sont pas complètement insolubles dans l'alcool concentré, même lorsqu'on y a ajouté de l'éther. La dissolution alcoolique d'acide borique devait donc toujours contenir une quantité plus ou moins grande de sulfate, et c'est pour cette raison que les indications obtenues autrefois pour la quantité de l'acide borique, spécialement dans le borax, étaient plus exactes qu'elles ne l'auraient été si cette faute n'avait pas été commise.

La méthode la plus facile et la plus exacte pour opérer cette séparation est celle qui consiste à traiter par l'acide fluorhydrique un poids déterminé de la combinaison préalablement réduite en poudre, à la faire digérer pendant quelque temps avec cet acide, à additionner peu à peu le tout d'acide sulfurique concentré, et à chauffer graduellement à une température assez élevée pour que tout l'excès d'acide sulfurique soit chassé. Tout l'acide borique se volatilise avec l'excès d'acide fluorhydrique à l'état de fluorure de bore, et les bases qui étaient combinées avec l'acide borique restent comme résidu à l'état de sulfates. On opère ici presque de la même manière que pour la décomposition des silicates au moyen de l'acide fluorhydrique (page 867) ; on doit se servir, pour opérer cette décomposition, d'une capsule de platine qui ne soit pas trop petite, pour que l'action vive qui se produit ne détermine pas une perte par soubresauts. En général, les borates sont décomposés par l'acide fluorhydrique plus facilement que beaucoup de silicates naturels. — On détermine la quantité des bases qui sont combinées à l'acide sulfurique et on trouve l'acide borique par la perte.

Arfvedson se servait autrefois, dans l'analyse des borates, de spath-fluor qui devait être d'une très grande pureté. On mélange le borate avec trois ou quatre fois son poids de spath-fluor préalablement réduit en poudre fine, puis on traite le mélange dans une capsule de platine par une quantité d'acide sulfurique concentré assez grande pour que, en agitant le tout avec une spatule de platine, il se produise une bouillie épaisse. On chauffe ensuite pour chasser les vapeurs de fluorure de bore, l'excès d'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique et on élève la température jusqu'à ce que le fond de la capsule de platine atteigne le rouge faible. Les bases du borate restent comme résidu sous forme de combinaisons avec l'acide sulfurique, mélangées avec la totalité du sulfate de chaux qui s'était produit par la décomposition du spath-fluor. Si les bases forment avec l'acide sulfurique des combinaisons qui sont assez solubles dans l'eau, on lave le résidu de la calcination jusqu'à ce que l'on soit sûr que le sulfate de chaux non dissous avec lequel les autres sulfates étaient mélangés, en soit entièrement exempt. Dans la liqueur filtrée, on précipite d'abord au moyen de l'acide oxalique et de l'ammoniaque la chaux du sulfate de chaux dissous, puis on détermine les autres bases.

On voit que toutes les combinaisons qui sont décomposables par l'acide sulfurique peuvent être analysées de cette manière, même celles qui contiennent de la chaux ; mais on doit, dans ce dernier cas, déterminer

préalablement le poids du spath-fluor employé qui doit être entièrement exempt d'acide silicique. On retranche ensuite de la quantité de chaux obtenue celle qui correspond au spath-fluor que l'on a ajouté.

Il est bien plus avantageux de se servir de fluorure de baryum pour opérer la décomposition des borates; en effet lorsque, dans ce cas, après avoir traité par l'acide sulfurique, on soumet le tout à l'action de l'eau, la totalité de la baryte qui se produit, reste insoluble à l'état de sulfate de baryte. Mais il est bien plus simple d'employer l'acide fluorhydrique, d'autant plus que, pour préparer le fluorure de baryum, il a fallu employer de l'acide fluorhydrique.

On emploie donc maintenant en général l'acide fluorhydrique pur pour opérer la décomposition des borates qui contiennent des bases fixes, et cette méthode est la meilleure de toutes pour effectuer la séparation complète de l'acide borique et des bases fixes.

Il n'est pas nécessaire de se servir, pour la décomposition des borates, d'un acide fluorhydrique tout à fait exempt de fluorure de silicium. Mais l'acide fluorhydrique que l'on emploie, ne doit contenir aucune substance fixe.

Au lieu d'acide fluorhydrique, on peut avec beaucoup d'avantage utiliser le fluorure d'ammonium pour effectuer la décomposition des borates. On opère de la manière qui a été indiquée page 869 pour la décomposition des silicates. — Si l'on calcine au contraire les borates avec une grande quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium, il ne se volatilise que peu d'acide borique.

Nous venons de voir que l'on peut séparer l'acide borique de ses combinaisons au moyen de l'acide fluorhydrique et au moyen de l'acide sulfurique; on peut encore le séparer des mêmes combinaisons en le transformant au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool en éther borique qui se volatilise facilement. Cette méthode vient cependant bien après celle qui consiste à opérer la décomposition au moyen de l'acide fluorhydrique et ne peut être employée que lorsqu'on n'a pas d'acide fluorhydrique.

La manière dont on doit opérer l'analyse par cette méthode, est la suivante. Après avoir déterminé le poids de la combinaison d'acide borique à analyser, on la traite par l'acide sulfurique concentré dans une capsule de platine (lorsqu'on n'a pas de capsule de platine, on emploie une capsule de porcelaine), et on chauffe jusqu'à ce que le tout soit décomposé, en sorte que si la base ne forme pas avec l'acide sulfurique une combinaison insoluble, la dissolution doit être complète. On laisse refroidir le tout, puis on ajoute 90 à 120 grammes d'alcool concentré pour une quantité de combinaison borique s'élevant à quelques grammes. Les bases se séparent ainsi à l'état de sulfates. On agite bien avec une spatule de platine et on chauffe jusqu'à ce que le tout entre en ébullition, en ayant soin d'agiter continuellement. Il est nécessaire d'agiter avec soin, parce que la liqueur, avant de bouillir, est sujette à de violents soubresauts qui pourraient déterminer des projections. Lorsque la liqueur a atteint l'ébullition, les

sels qui s'étaient séparés, se redissolvent en donnant naissance à une liqueur claire et il n'est plus nécessaire d'agiter. On évapore ensuite la liqueur, en ayant soin de la maintenir en pleine ébullition jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un petit volume et jusqu'à ce qu'elle commence à noircir fortement, puis on la laisse refroidir. On la traite alors de nouveau une ou deux fois par l'alcool dont on n'a besoin d'ajouter qu'une quantité moindre, puis on évapore en observant bien les précautions indiquées. On évapore enfin jusqu'à entière siccité, ce qui détermine un boursoufflement très fort du résidu et en même temps la séparation du charbon, sans cependant qu'il se produise aucun soubresaut. On chauffe jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique libre se soit volatilisé; on calcine le résidu au rouge dans un petit creuset de platine, et on opère ainsi la combustion du charbon, de telle sorte que le résidu paraît ensuite complètement blanc. S'il contient des oxydes alcalins, on le traite par le carbonate d'ammoniaque de la manière connue et on détermine son poids. Le résidu contient les bases à l'état de sulfates. L'acide borique, au contraire, est entièrement chassé.

Dans cette opération, il est nécessaire de faire bouillir fortement le tout pendant un temps suffisamment long. Si l'on évaporait l'alcool à une température qui ne fût pas assez élevée, l'éther borique se formerait moins facilement et l'acide borique se volatiliserait bien plus difficilement et moins complètement.

Si, au lieu d'acide sulfurique, on emploie l'acide chlorhydrique, comme *C.-G. Gmelin* l'a déjà proposé depuis longtemps, l'éther borique ne se produit pas à beaucoup près aussi facilement qu'au moyen de l'acide sulfurique, et la volatilisation de l'acide borique s'opère très lentement et incomplètement.

On a cherché à séparer l'acide borique contenu dans une dissolution, ainsi que l'acide borique combiné avec les bases, d'une manière analogue à celle qui a été recommandée pour l'acide phosphorique, par une addition d'une dissolution de sesquioxyde de fer et d'ammoniaque (page 703). Mais lorsqu'on ajoute à une dissolution de borax une quantité d'une dissolution de sesquioxyde de fer qui soit suffisante même pour que la quantité de fer métallique qui s'y trouve, soit trois à quatre fois aussi grande que celle du borax employé, et lorsqu'on sursature le tout par l'ammoniaque, de manière qu'il y en ait un excès aussi petit que possible, le précipité, après avoir été lavé, contient à peine le quart de l'acide borique du borax employé.

D'après *Schweizer*, les oxydes alcalins contenus dans une combinaison de l'acide borique peuvent encore être déterminés par une méthode simple et exacte qui consiste à ajouter de l'acide chlorhydrique à la dissolution des borates et à évaporer le tout au bain-marie jusqu'à siccité. Tout l'oxyde alcalin reste comme résidu sous forme de chlorure; en effet, en pareil cas, l'acide borique ne chasse pas l'acide chlorhydrique. Vers la fin de l'évaporation, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Lorsque la masse est entièrement desséchée, on la dissout de nouveau dans l'eau;

on ajoute de l'acide nitrique à la dissolution et on précipite le chlore au moyen du nitrate d'argent. De la proportion de chlore, on déduit la quantité de métal alcalin.

Dosage de l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse.

Dans les méthodes que nous venons de décrire, on obtient l'acide borique par la perte ; comme l'acide borique ne forme avec aucune base une combinaison qui soit complètement insoluble dans l'eau, on n'a pas réussi à précipiter de ses dissolutions l'acide borique sous la forme d'un précipité insoluble dont on pût déduire ensuite la quantité d'acide borique.

La seule combinaison que l'on puisse utiliser pour effectuer la séparation complète du bore, est l'hydrofluoborate de potasse. Ce sel, de même que l'hydrofluosilicate de potasse, est très peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. *Berzelius* a proposé le premier d'utiliser la production de cette combinaison pour séparer l'acide borique de ses dissolutions, afin d'en effectuer la détermination quantitative. Dans ce but, on doit, suivant ce chimiste, verser de l'acide fluorhydrique sur le borate à analyser, laisser digérer le tout et évaporer l'excès d'acide au bain-marie. Le résidu est formé d'un hydrofluoborate et d'un fluorure. Le premier est soluble dans l'eau, surtout lorsque cette eau a été rendue légèrement acide par l'addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique ; le dernier au contraire est, dans la plupart des cas, insoluble dans l'eau, surtout lorsque l'acide borique n'était pas combiné avec des oxydes alcalins, mais était combiné avec des oxydes alcalino-terreux et de la magnésie. On concentre la dissolution et l'eau de lavage et on y ajoute un excès d'une dissolution d'acétate de potasse. La masse s'épaissit de manière à présenter l'apparence d'un magma, et en même temps il se produit de l'hydrofluoborate de potasse. On l'agite alors avec de l'alcool concentré dans lequel les acétates se dissolvent. On recueille l'hydrofluoborate de potasse sur un filtre pesé d'avance ; on le lave avec de l'alcool à la température ordinaire ; on le dessèche à 100 degrés ; on le pèse et on déduit de son poids la quantité d'acide borique qui correspond à l'hydrofluoborate de potasse. On évapore la dissolution alcoolique jusqu'à ce que l'alcool se soit volatilisé, et on détermine par les méthodes connues les bases que contient le résidu. On décompose par l'acide sulfurique le fluorure qui ne s'est pas dissous, et, dans le sulfate ainsi obtenu, on détermine la base.

Un grand nombre d'expériences ont cependant démontré qu'il est impossible de déterminer de cette manière la quantité d'acide borique.

Toutefois *Stromeyer* a montré que lorsque l'acide borique est combiné avec les oxydes alcalins, on peut obtenir un très bon résultat en opérant de la manière suivante. On ajoute à la dissolution de l'acide borique ou du borate alcalin une quantité d'hydrate de potasse assez grande pour qu'il y ait environ 1 partie 1/2 d'hydrate de potasse pour 1 partie de borate, puis on additionne le tout d'une quantité d'acide fluorhydrique (qui ne soit

pas souillé de fluorure de silicium) suffisante pour que, par l'évaporation, il se dégage des vapeurs qui colorent fortement en rouge le papier de tournesol. Si l'on en ajoute à la liqueur seulement assez pour que cette liqueur commence à colorer en rouge le papier de tournesol, il n'y a pas assez d'acide fluorhydrique pour que la formation de l'hydrofluoborate de potasse ait lieu ; en effet, il se manifeste déjà une réaction acide lorsqu'il se forme un peu de fluorhydrate de fluorure de potassium. Il se produit un précipité gélatineux d'hydrofluoborate de potasse qui se dissout avec l'aide de la chaleur et se sépare en petits cristaux par l'évaporation.

On évapore au bain-marie jusqu'à siccité ; on délaye à la température ordinaire la masse saline desséchée avec une dissolution d'acétate de potasse qui contienne 20 pour 100 du sel solide, en ayant soin de bien agiter ; on laisse le tout en contact pendant quelques heures, puis on verse la liqueur sur un filtre pesé d'avance. On traite de nouveau à plusieurs reprises l'hydrofluoborate de potasse par une dissolution d'acétate de potasse ; on recueille le sel sur un filtre et on le lave avec une dissolution d'acétate de potasse dans laquelle il est insoluble, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus précipitée par le chlorure de calcium. On sépare ensuite l'acétate de potasse par le lavage avec de l'alcool concentré dans lequel l'hydrofluoborate de potasse est insoluble, et on le dessèche à 100 degrés. Du poids du sel desséché, on déduit la quantité d'acide borique.

On obtient de cette manière des résultats très exacts. La dissolution d'acétate de potasse dissout des sels d'espèces très différentes, en sorte que la présence de ces combinaisons n'exerce pas une influence préjudiciable à l'exactitude du résultat. Elle dissout les combinaisons salines de la potasse et de la soude avec l'acide nitrique et avec l'acide phosphorique, ainsi que les combinaisons alcalines du fluor et du chlore : elle dissout également les sulfates alcalins, mais avec un peu de difficulté. *Stromeyer*, pour obvier au peu de solubilité du fluorure de sodium en présence des sels de soude, conseille de séparer d'abord la soude de la dissolution au moyen de l'acide oxalique et de l'alcool concentré à l'état d'oxalate de soude ; mais cela n'est pas nécessaire et augmente inutilement les difficultés que peut présenter l'analyse. En présence d'un grand nombre de sels, on peut arriver d'une manière un peu plus rapide au résultat de l'analyse lorsqu'on chauffe avec la dissolution d'acétate de potasse la masse évaporée ; on laisse ensuite le tout en contact pendant une nuit ; on filtre, puis on lave. On n'a pas besoin d'employer de cette manière une quantité d'acétate de potasse aussi grande que lorsqu'on épuise à la température ordinaire la masse saline par cette dissolution.

L'évaporation du borate de potasse avec un excès d'acide fluorhydrique doit être opérée seulement dans une capsule de platine, ou, si l'on n'en a pas, dans une capsule d'argent. Pour filtrer l'hydrofluoborate de potasse, on doit employer de préférence un entonnoir d'argent ou de gutta-percha, ou bien se servir de l'appareil de filtration qui a été décrit page 774.

SÉPARATION DE L'ACIDE BORIQUE.

Séparation de l'acide borique et des oxydes alcalino-terreux.

On sépare facilement l'acide borique de la baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu, en ajoutant cet acide à la dissolution chlorhydrique ou nitrique de la combinaison. Si l'on veut ensuite déterminer dans la dissolution filtrée l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse, on ne doit pas oublier que le sulfate de potasse ne se dissout qu'un peu difficilement dans la dissolution d'acétate de potasse. On doit donc, pour opérer la précipitation de la baryte, employer seulement un peu plus d'acide sulfurique qu'il n'est réellement nécessaire. On sépare l'acide borique de la strontiane et de la chaux au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool de la même manière que l'on sépare l'acide phosphorique des mêmes bases. Dans la liqueur que l'on sépare des sulfates terreux, on peut aussi précipiter l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse.

Une autre méthode par laquelle on peut opérer cette analyse, est la suivante. On fait fondre la combinaison borique avec quatre fois autant de carbonate de potasse (elle donne ordinairement ainsi par fusion un liquide clair) : on traite par l'eau la masse fondue ; on sépare le carbonate terreux du borate de potasse et de l'excès de carbonate de potasse et on détermine dans la dissolution filtrée l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse.

Au lieu d'opérer par fusion, on peut aussi faire bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse la combinaison préalablement réduite en poudre fine et opérer ensuite de la même manière.

On obtient également la quantité d'acide borique par la perte en décomposant par l'acide fluorhydrique ou par le fluorure d'ammonium et l'acide sulfurique la combinaison borique préalablement calcinée.

Séparation de l'acide borique et de la magnésie.

On rencontre le borate de magnésie en combinaison avec le chlorure de magnésium dans le minéral appelé boracite. On détermine directement la magnésie du borate de magnésie en dissolvant la combinaison dans l'acide chlorhydrique, en sursaturant la dissolution par l'ammoniaque et en précipitant au moyen du phosphate de soude la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Le précipité contient toutefois une quantité excessivement faible d'acide borique : en effet la dissolution chlorhydrique de ce précipité brunit le papier de curcuma après sa dessiccation.

On effectue une décomposition plus exacte du borate de magnésien en le faisant fondre avec quatre fois autant de carbonate de potasse. Le mélange fond très facilement, même au rouge faible. On délaye avec de l'eau la

masse fondue; on lave avec de l'eau chaude la magnésie qui est restée insoluble et on précipite dans la liqueur filtrée l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse.

Dans l'analyse de la boracite, on fait fondre également avec du carbonate de potasse, le minéral préalablement pulvérisé; mais, après avoir traité par l'eau la masse fondue, on sursature par l'acide nitrique la liqueur séparée de la magnésie, puis on y détermine la quantité de chlore au moyen du nitrate d'argent. Après avoir séparé au moyen de l'acide chlorhydrique l'excès d'oxyde d'argent, on sursature la liqueur par l'hydrate de potasse et on détermine l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse. La magnésie que l'on a séparée de la boracite contient une très petite quantité de sesquioxyde de fer. — La boracite se dissout bien dans l'acide nitrique : on peut donc déterminer directement dans la dissolution nitrique la quantité de chlore à l'état de chlorure d'argent. La dissolution de la boracite dans l'acide nitrique s'opère cependant avec difficulté et n'est complète qu'avec l'aide de la chaleur, ce qui détermine une perte de chlore.

La proportion d'eau contenue dans la boracite hydratée (stassfurtite) ne peut pas, à cause de la présence du chlorure de magnésium, être déterminée directement par la calcination. Pour la déterminer, on mélange la stassfurtite préalablement pulvérisée avec de l'oxyde de plomb récemment calciné ou bien avec du carbonate de soude anhydre : on introduit le tout dans un tube à boules et on chauffe dans un courant d'air bien sec. On recueille l'eau qui se dégage dans un petit tube à chlorure de calcium pesé d'avance.

On peut, dans la boracite, séparer l'acide borique de la magnésie comme de toutes les bases fixes, en traitant ce minéral par l'acide fluorhydrique ou par le fluorure d'ammonium et l'acide sulfurique : il est ainsi volatilisé (en même temps que le chlore du chlorure de magnésium) et peut alors être déterminé par la perte.

Séparation de l'acide borique et de l'alumine.

En dissolvant dans un acide (dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique) les combinaisons de l'acide borique et de l'alumine, on pourrait ensuite précipiter complètement dans la dissolution l'alumine au moyen du carbonate d'ammoniaque, ou bien au moyen du sulfure d'ammonium. Dans la liqueur filtrée, on pourrait déterminer l'acide borique.

On peut opérer, au moyen de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique, la volatilisation complète de l'acide borique du borate d'alumine à l'état de fluorure de bore. Le résidu qui est formé d'alumine contenant une plus ou moins grande quantité d'acide sulfurique, peut être dissous dans l'acide chlorhydrique.

Si une combinaison d'alumine et d'acide borique contient en outre un sulfate alcalin et de l'eau, la totalité de l'eau et de l'acide sulfurique est

chassée par la calcination, sans que la plus petite quantité d'acide borique se volatilise.

Séparation de l'acide borique et des oxydes métalliques.

La séparation de l'acide borique et des oxydes métalliques qui peuvent être complètement précipités à l'état de sulfures dans une dissolution acide par le gaz hydrogène sulfuré ou bien dans une dissolution neutre ou alcaline par le sulfure d'ammonium, s'opère au moyen de ces réactifs tout à fait de la même manière que la séparation de l'acide phosphorique et des mêmes bases.

Lorsque, en pareil cas, on ne veut pas déterminer la quantité d'acide borique par la perte, mais lorsqu'on veut la déterminer directement, on peut très bien opérer cette détermination, en ajoutant de l'hydrate de potasse à la liqueur que l'on a séparée des sulfures, après en avoir préalablement volatilisé au moyen d'une chaleur excessivement peu élevée l'hydrogène sulfuré dissous : on concentre ensuite par évaporation, puis on détermine l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse.

Dans les combinaisons que l'acide borique forme avec les oxydes métalliques, on peut volatiliser le premier, au moyen de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique, et le déterminer ainsi par la perte. L'oxyde métallique reste alors comme résidu sous forme de combinaison avec l'acide sulfurique.

Un très grand nombre de combinaisons de l'acide borique et des oxydes métalliques peuvent aussi être décomposées complètement par la fusion avec un carbonate alcalin et même par l'ébullition avec une dissolution de ce dernier. L'oxyde métallique se sépare lorsqu'on traite par l'eau la masse fondue. L'acide borique se trouve dans la dissolution alcaline et peut en être séparé sous forme d'hydrofluoborate de potasse.

On peut, du reste, pour séparer l'oxyde de plomb de l'acide borique lorsque la combinaison dans laquelle ils se trouvent tous deux, a été préalablement dissoute dans l'acide nitrique, employer l'acide sulfurique avec addition d'alcool comme pour la séparation de l'acide borique et des oxydes alcalino-terreux (page 949). — On sépare l'acide borique de l'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, après avoir préalablement dissous la combinaison dans l'acide nitrique.

Séparation de l'acide borique et de l'acide sulfurique.

Si l'acide borique et l'acide sulfurique se trouvent tous deux ensemble dans une dissolution, on peut très bien séparer le dernier au moyen d'un sel de baryte à l'état de sulfate de baryte. Si l'on veut ensuite, après avoir séparé de la liqueur filtrée la baryte au moyen de l'acide sulfurique, déterminer dans cette liqueur l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse, on ne doit pas oublier que le sulfate de potasse ne se dissout qu'un

peu difficilement dans la dissolution d'acétate de potasse. Il vaudrait donc peut-être mieux séparer l'excès de baryte au moyen du carbonate de potasse ou au moyen du carbonate d'ammoniaque avec addition d'ammoniaque.

Si l'on maintient pendant quelque temps les sulfates alcalins en fusion avec du borax ordinaire, une partie de l'acide sulfurique est seulement chassée, et la séparation totale ne peut pas avoir lieu même par une fusion prolongée avec un excès de borax. On réussit au contraire à l'effectuer complètement lorsqu'on opère la fusion dans une atmosphère de gaz hydrogène, parce que l'acide sulfurique est alors transformé en acide sulfureux. On se sert pour cette expérience de l'appareil représenté page 105. L'emploi de cette manière de chasser l'acide sulfurique peut présenter quelquefois l'avantage dans les recherches analytiques. — L'acide sulfurique n'est pas chassé du sulfate de baryte par le borax, et, même dans une atmosphère de gaz hydrogène, il n'est chassé qu'en partie.

Séparation de l'acide borique et de l'acide phosphorique.

Kobell a proposé d'opérer la séparation de l'acide borique et de l'acide phosphorique en ajoutant à la dissolution qui les contient tous deux ensemble, une dissolution de sesquichlorure de fer, et en précipitant ensuite le tout au moyen d'un excès de carbonate de chaux.

L'addition de la dissolution de sesquichlorure de fer n'est pas nécessaire. Si on ajoute de l'acide chlorhydrique à la dissolution d'une combinaison qui contient de l'acide borique, et si on traite le tout à la température ordinaire par un excès de carbonate de baryte, le résidu qui reste insoluble ne contient plus d'acide borique : il est formé seulement de carbonate de baryte. L'acide phosphorique au contraire, tant celui qui se trouvait à l'état libre que celui qui était en combinaison avec les bases, est complètement précipité à la température ordinaire par le carbonate de baryte, lorsqu'on ajoute à la dissolution un peu d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique.

On peut donc, au moyen du carbonate de baryte, opérer la séparation de l'acide borique et de l'acide phosphorique. Mais on n'arrive pas ainsi à une exactitude très rigoureuse : en effet le phosphate de baryte n'est pas entièrement insoluble dans une dissolution qui contient de l'acide borique. Si l'on fait digérer à la température ordinaire le phosphate de baryte avec une dissolution concentrée de borax, la dissolution filtrée contient au bout de quelque temps des traces de baryte ainsi que des traces d'acide phosphorique qui peuvent être facilement découvertes au moyen du molybdate d'ammoniaque.

Si donc, après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique, on traite à la température ordinaire un phosphate et un borate par un excès de carbonate de baryte, en ayant soin d'agiter fréquemment, et si on filtre au bout de vingt-quatre heures, l'eau de lavage, même après que le lavage a été

continué pendant quelque temps, donne par l'évaporation un résidu et contient des traces d'acide phosphorique que l'on peut reconnaître au moyen du molybdate d'ammoniaque. Mais si, après avoir lavé pendant quelque temps le résidu insoluble, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, si on sépare au moyen de l'acide sulfurique étendu la baryte dissoute, si on précipite ensuite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et si, du poids du précipité préalablement calciné, on déduit la quantité d'acide phosphorique, on obtient bien une perte d'acide phosphorique ; mais cette perte n'est pas considérable, en sorte que, par cette méthode, on peut obtenir un résultat qui approche beaucoup de la vérité.

Lorsqu'on a fait digérer pendant quelque temps à la température ordinaire le phosphate ammoniaco-magnésien avec une dissolution concentrée de borax, on ne peut plus reconnaître aucune trace d'acide phosphorique dans la dissolution filtrée. On peut donc, dans une dissolution qui contient de l'acide borique et de l'acide phosphorique, séparer le dernier du premier, en le précipitant à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, à moins qu'il n'existe en même temps dans la dissolution des substances qui puissent être précipitées par l'addition d'une certaine quantité d'ammoniaque et de dissolution de magnésie. Le précipité, ainsi que je l'ai déjà indiqué page 950, contient une quantité excessivement faible d'acide borique.

On obtient donc par cette méthode un peu plus d'acide phosphorique que l'on ne devrait en obtenir. Cet excès n'est pas du reste beaucoup plus grand que la perte à laquelle on doit s'attendre lorsqu'on emploie le carbonate de baryte.

Comme les phosphates alcalins sont solubles dans une dissolution d'acétate de potasse, on peut facilement les séparer des borates alcalins en précipitant l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse. Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'hydrofluoborate de potasse précipité, on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Séparation du bore, ainsi que de l'acide borique, et du fluor.

Il est très difficile d'opérer l'analyse quantitative de la combinaison du bore et du fluor, et surtout celle des combinaisons que le fluorure de bore forme avec les fluorures métalliques. Le mieux est de les décomposer de la même manière que les fluorures (page 757) et les hydrofluosilicates (page 886), au moyen de l'acide sulfurique concentré avec l'aide de la chaleur. La totalité du bore et du fluor est ainsi chassée sous forme de fluorure de bore et sous forme d'acide fluorhydrique.

La décomposition au moyen de l'acide sulfurique s'opère lentement. Le métal du fluorure se transforme en oxyde qui s'unit à l'acide sulfurique pour former un sulfate qui reste comme résidu ; on sépare complètement

de ce sulfate l'excès d'acide sulfurique par l'action de la chaleur, puis on en détermine le poids. On peut, de la quantité de sulfate ainsi déterminée, déduire la composition totale de la combinaison, à moins qu'elle ne contienne en même temps de l'eau de cristallisation.

Lorsqu'on calcine les hydrofluoborates, le fluorure de bore est chassé, tandis que le fluorure métallique reste comme résidu. Il est cependant encore plus difficile que pour les hydrofluosilicates (page 887), d'obtenir des fluorures métalliques purs par la calcination de ces combinaisons. Il est nécessaire, pour arriver à ce but, de maintenir la substance exposée à l'action prolongée d'une chaleur intense ; aussi la méthode qui consiste à déduire, par le calcul, de la quantité du fluorure qui reste comme résidu la composition de toute la combinaison, est encore bien plus incertaine que pour les hydrofluosilicates.

Lorsque les hydrofluoborates contiennent de l'eau de cristallisation, on ne peut en déterminer la quantité qu'au moyen de l'oxyde de plomb par une méthode analogue à celle que nous avons indiquée pour les hydrofluosilicates (page 888).

La plupart des hydrofluoborates ne peuvent être décomposés, ni par les hydrates alcalins, ni par les carbonates alcalins, même avec l'aide de la chaleur (ANALYSE QUALITATIVE, page 667). On peut cependant réussir à opérer cette décomposition en les faisant fondre avec les réactifs indiqués : il se forme alors du fluorure métallique et du borate alcalin.

S'il se trouve en même temps dans une combinaison un fluorure et de l'acide borique ou un borate, on peut opérer de la manière suivante la séparation quantitative de l'acide borique et du fluorure. On rend acide la dissolution de la combinaison en y ajoutant de l'acide nitrique, ou bien on la dissout dans l'acide nitrique ; on ajoute un excès de carbonate de chaux ; on chauffe le tout, après avoir ajouté encore une petite quantité de carbonate alcalin (parce que le fluorure de calcium mucilagineux, étant mélangé de carbonate de chaux, peut être mieux filtré), puis on filtre. La plus grande partie du borate de chaux reste dissoute dans la dissolution de nitrate de chaux, tandis qu'une partie se précipite avec le fluorure de calcium.

Lorsqu'on traite le fluorure de calcium par l'acide acétique de la manière qui a été indiquée page 761, lorsqu'on évapore ensuite le tout au bain-marie jusqu'à siccité et lorsqu'on traite le résidu par l'eau, le borate de chaux qui s'était précipité avec le fluorure de calcium reste dissous dans la dissolution d'acétate de chaux et le fluorure de calcium obtenu contient le fluor qui se trouvait dans la combinaison.

Toutefois, dans cette expérience, la quantité d'acide borique ne peut pas être trouvée avec une grande certitude ; en effet, par l'évaporation de la dissolution de borate de chaux dans l'acide acétique, il se volatilise un peu d'acide borique. On doit donc le déterminer par une seconde expérience en ajoutant de l'hydrate de potasse à la dissolution d'une autre portion de la combinaison, en traitant par l'acide fluorhydrique et en

évaporant le tout au bain-marie pour séparer l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse.

Séparation de l'acide borique et de l'acide silicique.

L'acide borique a été rencontré dans plusieurs silicates (ANALYSE QUALITATIVE, page 938). Il est du reste difficile de le déterminer, lorsqu'il s'y trouve seulement en petite quantité.

Lorsqu'un silicate qui contient de l'acide borique, est facilement décomposable par les acides, ainsi que cela se présente pour la datolithe et la botryolithe, on le décompose ordinairement par l'acide chlorhydrique, après l'avoir préalablement réduit en poudre fine; il faut, suivant *Rammelsberg*, effectuer cette opération dans un ballon fermé, pour empêcher autant que possible la volatilisation de l'acide borique. Ce chimiste chauffait le tout presque jusqu'à l'ébullition, ce qui déterminait la séparation d'une gelée épaisse. Sans continuer l'évaporation au bain-marie jusqu'à complète siccité, il étendait d'eau la masse qu'il avait préalablement laissée refroidir, filtrait pour séparer l'acide silicique, et, après avoir sursaturé par l'ammoniaque la liqueur filtrée (ce qui déterminait quelquefois la séparation d'une très petite quantité d'alumine contenant du fer et du manganèse), il en précipitait la chaux par l'acide oxalique. La liqueur séparée de l'oxalate de chaux ne contenait plus aucune partie constituante du silicate à l'exception de l'acide borique. On l'évaporait au bain-marie dans une capsule de platine, en ayant soin de remplacer toujours l'ammoniaque qui se volatilisait; on desséchait bien le résidu, afin que, par l'action d'une température élevée, il ne s'en dégagât pas des vapeurs d'eau qui détermineraient une volatilisation d'acide borique. Pour chauffer ainsi le résidu, on se servait d'un creuset de platine couvert. Après avoir calciné, puis pesé l'acide borique qui restait comme résidu, on le dissolvait dans l'eau; il restait comme résidu une petite quantité d'acide silicique dont on déterminait le poids et que l'on retranchait de la quantité d'acide borique obtenue.

Lorsqu'on opérait avec précision, l'acide silicique et la chaux obtenus se trouvaient toujours exempts d'acide borique.

Des faits que nous avons indiqués page 940, relativement à la volatilisation de l'acide borique de sa dissolution aqueuse, même en présence de l'ammoniaque, il s'ensuit que cette méthode de détermination de l'acide borique ne peut pas donner des résultats complètement exacts. Mais la perte d'acide borique est dans ce cas d'autant plus faible que l'évaporation de la liqueur a été plus lente et que la calcination de la masse évaporée a été effectuée avec plus de soin. Le chlorure de calcium qui se trouve dans la liqueur après le traitement du minéral par l'acide chlorhydrique, empêche suffisamment la volatilisation de l'acide borique par l'action de la chaleur et par l'évaporation. En opérant avec soin, on peut en effet obtenir par cette méthode un résultat satisfaisant. L'exactitude du résultat que

l'on obtient ainsi, ressort non-seulement de la concordance frappante de toutes les analyses de la datolithe qui ont été faites par un grand nombre de chimistes, mais aussi de cette circonstance que, lorsqu'on compare les résultats trouvés avec celui qui résulte de la composition très probable de ce minéral, on observe également une grande concordance.

Bien que la liqueur contient du chlorure d'ammonium, on n'obtenait, après l'avoir évaporée lentement, par l'action de la chaleur sur le résidu de l'évaporation, aucune trace de nitrure de bore insoluble.

Lorsqu'un pareil silicate contient encore de l'eau, on peut déterminer cette eau par la calcination dans un creuset de platine; dans cette calcination, il ne se volatilise pas d'acide borique. On s'est assuré par l'expérience que l'eau qui se volatilise est pure et exempte d'acide borique. Pour opérer la séparation de l'eau, il est du reste nécessaire d'employer une chaleur rouge assez intense; en effet, lorsqu'on chauffe le creuset de platine seulement au rouge faible, le poids du minéral ne subit aucune diminution. — Le silicate, lorsqu'il a été calciné, est décomposé par l'acide chlorhydrique moins facilement que lorsqu'il n'a pas été calciné; dans ce dernier cas, il n'est donc plus possible de l'analyser de la manière que nous venons de décrire.

L'analyse de ces combinaisons s'opère du reste bien mieux de la manière suivante. On décompose la combinaison par l'acide chlorhydrique avec l'aide d'une température peu élevée dans un ballon muni d'un bouchon; on étend d'eau; on filtre pour séparer l'acide silicique et on sépare la chaux au moyen du carbonate de potasse; on évapore la liqueur filtrée (s'il se dépose en outre par l'évaporation une petite quantité d'acide silicique, on filtre pour la séparer); après avoir ajouté encore un peu d'hydrate de potasse, on traite par l'acide fluorhydrique, afin de séparer l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse.

Mais si la combinaison qui contient en même temps de l'acide borique et de l'acide silicique, présente une composition compliquée, et si, dans cette combinaison, plusieurs bases se trouvent combinées avec les deux acides, on doit, dans une partie de la combinaison, séparer les deux acides au moyen de l'acide fluorhydrique ou bien au moyen du fluorure d'ammonium et de l'acide sulfurique et déterminer à l'état de sulfates les bases que l'on obtient.

Si, en outre, la combinaison n'est pas facilement décomposable par les acides, on doit la décomposer par la calcination avec du carbonate de potasse en opérant de la manière qui a été indiquée page 890. Pour 1 partie de la combinaison, on doit employer 4 parties de carbonate de potasse. On délaye avec de l'eau la masse calcinée; on chauffe le tout pendant quelque temps et on filtre pour séparer le résidu insoluble. Dans la liqueur filtrée, on précipite au moyen du chlorure d'ammonium l'acide silicique et l'alumine qui s'y trouvent; on peut aussi évaporer le tout au bain-marie jusqu'à siccité en ajoutant du carbonate de potasse, et en ayant soin qu'une quantité de chlorure d'ammonium aussi petite que possible reste indé-

composée. Après avoir traité par l'eau le résidu de l'évaporation et avoir séparé l'acide silicique et l'alumine qui se sont déposés et que l'on réunit au résidu antérieur, on ajoute de l'hydrate de potasse à la liqueur filtrée; on concentre par évaporation; on sursature fortement par l'acide fluorhydrique et on sépare l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse : en ce qui concerne le résidu qui est resté insoluble dans l'eau, on le traite par l'acide chlorhydrique, de la même manière qu'on le ferait pour un silicate facilement décomposable par les acides.

Plusieurs silicates naturels d'une composition un peu compliquée qui contiennent de l'acide borique et qui ne sont pas décomposés ou ne sont décomposés que très incomplètement par l'acide chlorhydrique, acquièrent par la fusion la propriété de se décomposer facilement par l'action des acides. Parmi ces silicates viennent se ranger notamment l'axinite et les différentes espèces de tourmalines. On pourrait donc, après les avoir fait fondre, les analyser par la méthode qui a été indiquée précédemment pour l'analyse de la datolithe. Mais on ne doit pas conseiller d'opérer ainsi à cause de la composition plus compliquée de ces minéraux et la fusion avec le carbonate de potasse doit être préférée. Du reste, par la fusion à une température très élevée, quelques-unes des parties constituantes de ces minéraux peuvent être volatilisées. Mais cela ne se présente que lorsqu'ils contiennent du fluor; en effet, il se volatilise alors du fluorure de silicium. Mais lorsque la température n'a pas été élevée à un certain degré, il ne se produit aucune perte de poids, même pour les tourmalines qui contiennent du fluor. D'après *Rammelsberg*, l'axinite ne subit aucune perte de poids lorsqu'on la fait fondre. Pour rendre ce minéral facilement décomposable par les acides, il n'est du reste pas nécessaire de le calciner jusqu'à ce qu'il soit complètement en fusion; il suffit de le chauffer jusqu'à ce que les morceaux commencent à s'agréger.

Lorsqu'on expose à une température qui atteint le rouge-blanc, les silicates d'une composition compliquée qui contiennent de l'acide borique et du fluor, comme cela se présente dans quelques espèces de tourmalines, tout le fluor se dégage à l'état de fluorure de silicium, mais non à l'état de fluogène de bore; la totalité de l'acide borique reste dans le résidu. De la perte de poids, on peut déduire exactement la quantité du fluor.

LVII. — CARBONE.

DOSAGE DU CARBONE.

La meilleure manière d'opérer la détermination quantitative du carbone est incontestablement celle qui consiste à le transformer au moyen des substances oxydantes en acide carbonique dont on détermine le poids. La méthode que l'on suit ordinairement, est la même que celle qui est employée pour la détermination des parties constituantes des substances organiques. C'est au moyen de l'oxyde de cuivre, du chromate de plomb ou d'un courant d'oxygène avec l'aide d'une température rouge qu'on transforme le carbone des substances organiques en acide carbonique dont on détermine le poids. Nous expliquerons avec détail (dans le LIX^e chapitre de ce volume, dans lequel il sera question du dosage de l'HYDROGÈNE) la méthode que l'on doit suivre en pareil cas.

On peut, au moyen des acides oxydants, transformer le carbone en acide carbonique, non-seulement dans les substances organiques, mais aussi dans les combinaisons du carbone avec les métaux. D'après les expériences des frères *Rogers* et de *Brunner*, l'acide chromique est le réactif qui paraît exercer sous ce rapport l'action la plus énergique. Lorsqu'on soumet la substance carbonée à l'ébullition avec une dissolution concentrée de bichromate de potasse à laquelle on a ajouté de l'acide sulfurique concentré, le carbone se dégage complètement à l'état d'acide carbonique, pourvu que l'on ait soin d'employer un excès de liqueur oxydante. Lorsqu'on se trouve en présence du carbone pur ou presque pur, il ne paraît se former surtout que de l'acide carbonique; mais lorsqu'on opère sur des substances organiques et même sur des carbures métalliques et lorsqu'on n'a pas employé une quantité convenable de liqueur oxydante, il se forme des produits carbonés volatils, et notamment, aux dépens de certaines substances organiques, de l'acide formique. On peut du reste éviter entièrement la production de ces substances en employant un excès de la liqueur oxydante qui peut en outre être à un plus grand état de concentration. Lorsque nous nous occuperons de la manière dont on doit séparer le carbone du soufre et des métaux, notamment à propos de l'analyse de la fonte, et plus tard lorsqu'il sera question des divers procédés d'analyse des substances organiques, il sera fait mention de cette méthode.

Quelques modifications du carbone, et notamment le diamant et le graphite, sont un peu plus difficiles à oxyder et à transformer en acide carbonique que les autres modifications de ce corps et que le carbone des substances organiques. Cependant lorsqu'on fait passer à une température rouge sur ces substances un courant de gaz oxygène, comme dans l'analyse des substances organiques, elles se transforment également en

acide carbonique en laissant un résidu excessivement faible de cendres. Par l'oxydation au moyen de l'acide chromique, on peut transformer en acide carbonique non-seulement le graphite, mais même, suivant *Rogers*, le diamant.

Lorsque, dans une analyse, il s'est séparé du carbone appartenant à la modification de couleur noire, on n'obtient que des résultats tout à fait incertains en le considérant comme du carbone pur, après l'avoir calciné à l'abri du contact de l'air. Un pareil carbone peut encore contenir de l'hydrogène et de l'oxygène, quelquefois même du nitrogène en quantité assez considérable, sans que, par son aspect extérieur, il se distingue essentiellement d'un carbone, de couleur noire, entièrement pur. Ces parties constituantes peuvent souvent se rencontrer, même dans un carbone qui a été exposé à une température élevée; en effet, bien que la plus grande portion de ces deux parties constituantes se dégage ainsi, une température excessivement élevée est nécessaire pour qu'elles soient chassées complètement.

Lorsque le carbone contient, soit sous forme de combinaison, soit sous forme de mélange, des substances qui peuvent être dissoutes par un dissolvant, comme l'eau et l'acide chlorhydrique, qui n'attaque pas le charbon, on peut l'obtenir comme résidu insoluble et le recueillir sur un filtre. Il est souvent alors difficile à laver, surtout lorsqu'il contient des chlorures alcalins ou bien lorsqu'il a été traité par l'acide chlorhydrique; il peut même souvent contenir encore des quantités considérables d'autres sels inorganiques qui ne peuvent pas être enlevées par l'eau, ni par l'acide chlorhydrique. Le poids d'un pareil carbone, surtout lorsqu'il est à un très grand état de division, est dans tous les cas très difficile à déterminer, ce qui vient de ce qu'il absorbe une quantité considérable de vapeur d'eau et des autres espèces de gaz plus rapidement que les autres corps pulvérulents. Mais s'il s'y trouve des principes gazeux de cette nature, une partie du carbone se volatilise par la calcination à l'abri du contact de l'air, ce qui vient de ce qu'il forme à une température élevée des combinaisons volatiles tant avec l'oxygène qu'avec l'hydrogène. Par suite des difficultés que l'on éprouve à déterminer le poids du carbone impur qui se sépare ainsi, il vaut mieux dans tous les cas, lorsqu'on veut déterminer avec exactitude la quantité de carbone pur contenue dans le charbon, le transformer au moyen d'un réactif oxydant en acide carbonique dont on détermine la quantité par la pesée.

SÉPARATION DU CARBONE.

Séparation du carbone dans les combinaisons silicatées.

Il est excessivement rare que l'on rencontre du carbone dans les silicates. La pyrorthite est presque le seul minéral qui en contienne une grande quantité. Dans l'analyse de ce minéral, *Berzelius* a déterminé la

quantité du carbone par la perte que subit un poids déterminé du minéral lorsqu'on le calcine au contact de l'air. Mais comme il se trouve en même temps dans la pyrorthite une quantité d'eau considérable, il serait nécessaire de calciner dans une cornue à l'abri du contact de l'air une autre pesée du minéral, afin de pouvoir déterminer par la perte la quantité de l'eau et des autres parties constituantes volatiles. On ne pourrait du reste pas opérer de cette manière une détermination complètement exacte du carbone.

Beaucoup de silicates, et notamment ceux qui contiennent de la magnésie (ANALYSE QUALITATIVE, page 989), contiennent de très petites quantités de carbone ou de substances organiques qui donnent du carbone libre par la calcination à l'abri du contact de l'air. Ils deviennent noirs par la calcination, et cette coloration doit être attribuée à une séparation de carbone. La meilleure manière d'y déterminer la quantité du carbone ou plutôt de la substance organique serait de calciner avec l'oxyde de cuivre le silicate préalablement pulvérisé ou d'en effectuer la calcination dans un courant de gaz oxygène.

Séparation du carbone et du chlore.—Détermination du chlore dans les substances organiques.

C'est un fait assurément digne de remarque que, dans les combinaisons du chlore et du carbone, même lorsqu'elles sont solubles dans l'alcool (elles sont du reste presque toutes insolubles dans l'eau), le chlore ne peut jamais ou ne peut que très rarement être déterminé de la manière ordinaire à l'état de chlorure d'argent. Les dissolutions alcooliques de ces combinaisons chlorées ne sont en effet pas troublées par une dissolution alcoolique de nitrate d'argent. Il ne se produit non plus aucun trouble par l'action du même réactif sur les dissolutions des combinaisons dont les principes constituants sont le chlore, le carbone et l'hydrogène. — Dans les combinaisons solubles dans l'eau que les bases organiques forment avec l'acide chlorhydrique, ce dernier peut au contraire être déterminé de la même manière que dans les combinaisons qu'il forme avec les bases inorganiques.

Dans quelques combinaisons chlorées organiques qui sont toutefois en petit nombre, on peut arriver à déterminer le chlore à l'état de chlorure d'argent en traitant d'abord la substance par une dissolution d'hydrate de potasse et en sursaturant la dissolution par l'acide nitrique; le nitrate d'argent précipite dans la dissolution nitrique tout le chlore à l'état de chlorure d'argent.

Lorsqu'on effectue la décomposition d'une substance organique qui contient du chlore en la mélangeant avec du bioxyde de cuivre et en transformant le carbone en acide carbonique, comme on le fait généralement dans l'analyse des substances organiques, et surtout lorsque la substance à analyser contient une grande quantité de chlore, il se volatilise souvent avec les vapeurs d'eau une petite quantité de protochlorure

de cuivre qui se condense dans le tube à chlorure de calcium. La détermination du chlore et en même temps celle de l'hydrogène deviennent ainsi inexactes. En outre, lorsque, pendant la calcination, on fait passer du gaz oxygène dans le tube à analyser, le protochlorure de cuivre formé donne naissance à du bioxyde de cuivre et à du chlore libre qui détermine une augmentation de poids du tube à chlorure de calcium et de l'appareil à potasse.

Pour éviter l'erreur qui se produit ainsi, on n'a besoin, suivant *Städeler*, que d'introduire à l'extrémité antérieure du tube à combustion une spirale mince de cuivre ou bien une certaine quantité de tournures de cuivre que l'on maintient au rouge pendant la combustion; le chlore qui devient libre se combine avec le cuivre, et on obtient toujours des résultats exacts lorsqu'on a soin de ne pas faire passer dans le tube à combustion plus d'oxygène qu'il n'est nécessaire pour opérer la combustion complète de la substance à analyser, c'est-à-dire plus d'oxygène qu'il n'est nécessaire pour qu'il commence à se former une couche d'oxyde à la partie inférieure de la spirale de cuivre.

On peut du reste éviter l'erreur qui se produit lorsqu'on emploie l'oxyde de cuivre, en se servant de chromate de plomb, au lieu d'oxyde de cuivre, ou bien même en mélangeant seulement l'oxyde de cuivre avec de l'oxyde de plomb.

Lorsqu'on emploie le bioxyde de cuivre, mais bien plus encore lorsqu'on emploie le chromate de plomb pour opérer l'oxydation de la substance organique, il est à peine possible de déterminer en même temps la quantité de chlore de la substance à analyser; on se contente seulement de déterminer la quantité de carbone et la quantité d'hydrogène de cette substance. On pourrait bien, lorsque la décomposition a été opérée au moyen du bioxyde de cuivre, dissoudre dans l'acide nitrique le contenu du tube à combustion et précipiter de la dissolution nitrique le chlore au moyen du nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent; mais on préfère, pour la détermination du chlore, se servir d'une quantité spéciale de la substance à analyser.

Pour arriver à ce but, on mélange, lorsqu'elle est solide et n'est pas très volatile, la substance organique avec une quantité considérable de chaux que l'on a obtenue par la calcination du marbre de Carrare et qui doit être exempte de chlore. Dans un tube d'un verre peu fusible, qui est fermé à l'une de ses extrémités et qui présente une longueur de 30 à 40 centimètres, on introduit d'abord une couche de chaux qui ait environ 6 centimètres, puis le mélange de la substance organique avec la chaux, puis une nouvelle couche de chaux. En plaçant ensuite le tube horizontalement, on y produit, en le secouant convenablement, un canal afin que rien ne soit projeté par l'action de la chaleur, et on chauffe jusqu'au rouge vif dans une grille à analyser, soit au moyen de la flamme du gaz (conformément à ce qui a été représenté page 289), soit au moyen du charbon (page 290). Lorsque le tube est complètement refroidi, on nettoie avec soin la paroi

extérieure du tube, puis on casse le tube en petits morceaux que l'on introduit, avec le contenu du tube, dans l'acide nitrique étendu. Pour éviter qu'il ne s'échappe de la chaux sous forme de poussière, il vaut mieux, conformément au procédé de *Gerhardt*, fermer le tube avec un bouchon, nettoyer avec soin la paroi extérieure du tube et introduire le tube encore chaud dans un long vase de verre contenant de l'eau; le tube est ainsi brisé en morceaux. Il est nécessaire de fermer le tube avec un bouchon, parce que, autrement, la vapeur d'eau chaude pourrait déterminer la projection d'une petite quantité de chaux. On ajoute ensuite peu à peu une petite quantité d'acide nitrique. — Lorsque la dissolution complète de la chaux est opérée, on filtre pour séparer le charbon qui est resté insoluble; on le lave bien et on précipite dans la dissolution filtrée le chlore au moyen du nitrate d'argent.

Si la substance organique est liquide ou bien solide, mais très volatile, on la pèse dans une petite boule de verre munie d'un long col et terminée par une pointe fine, conformément à ce qui a été indiqué page 785. On met d'abord dans le tube une petite quantité de chaux; puis on y introduit la boule de verre et enfin on y met de nouveau de la chaux. — La couche de chaux qui se trouve près de l'ouverture du tube, doit être portée au rouge avant que la partie postérieure du tube soit chauffée.

Au lieu de chaux pure, il vaut mieux employer dans ces expériences le mélange de chaux et de soude désigné ordinairement sous le nom de chaux sodée (que l'on obtient en mélangeant 3 parties de chaux avec 1 partie de soude, ou mieux en éteignant la chaux avec une dissolution d'hydrate de soude et en chauffant le tout jusqu'à siccité dans une capsule d'argent). En mélangeant une quantité suffisante de cette chaux sodée avec la substance organique et en chauffant le tout dans un tube, conformément à ce qui vient d'être dit, on transforme par oxydation le carbone en acide carbonique qui se combine avec les bases, en sorte que, par la dissolution ultérieure dans l'acide nitrique, il ne se sépare plus de charbon. Il se présente seulement ici l'inconvénient que le tube de verre est fortement attaqué par la chaux sodée. Il est donc nécessaire de filtrer la dissolution nitrique de la chaux sodée avant d'y ajouter une dissolution de nitrate d'argent pour précipiter le chlore.

D'après *Carius*, on opère très bien l'oxydation des substances organiques chlorées, en les faisant chauffer avec de l'acide nitrique en vases clos. Si la substance à analyser est liquide, on l'enferme dans de très petits tubes, en se conformant à ce qui a été indiqué page 785 pour l'analyse des chlorures volatils. Les substances solides, après avoir été pulvérisées, sont enfermées dans de petits tubes de verre dont le col est ensuite fondu à la lampe. On emploie environ 0,3 à 0,4 grammes de la substance. On introduit ce petit tube dans un tube de verre à parois épaisses d'environ 12 millimètres de diamètre intérieur, dont l'extrémité fermée a été arrondie avec beaucoup de soin; on remplit jusqu'à la moitié ce tube avec de l'acide nitrique d'une pesanteur spécifique de 1,2 et on produit, en le

chauffant à la lampe, un étranglement à la partie supérieure de ce tube ; on fait bouillir l'acide nitrique pour chasser l'air atmosphérique, puis on ferme à la lampe, en la faisant fondre, l'extrémité étirée du tube, de manière que, plus tard, la pointe puisse être facilement brisée par un léger choc sur le fond d'un verre. On secoue le tout afin de déterminer la rupture de la pointe du petit tube et de faire couler ainsi la substance organique au contact de l'acide nitrique. On place ensuite le tube dans un bain d'air à une température supérieure à 100 degrés. Pour les substances facilement oxydables, il est nécessaire de chauffer seulement pendant peu de temps jusqu'à 120 degrés ; mais, pour être oxydées complètement, les substances plus difficilement oxydables exigent plusieurs heures et doivent être exposées à une température qui atteigne 150 et même 180 degrés. La quantité d'acide nitrique que l'on doit employer, dépend de la quantité d'oxygène dont la substance a besoin pour être oxydée complètement. Pour les substances qui exigent le moins d'oxygène, on doit employer environ 20 fois autant d'acide nitrique, et pour celles qui en exigent le plus, 60 fois autant d'acide nitrique que de substance à analyser.

Lorsque l'opération est terminée, on laisse complètement refroidir le tube. Il s'est formé de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique et du chlore libre. On doit ouvrir le tube avec précaution. On le retourne dans un petit verre étroit, haut de forme, ou dans un cylindre de verre, qui contient une dissolution étendue de sulfite de soude, ou une dissolution aqueuse d'acide sulfureux. Comme l'acide sulfureux en dissolution concentrée est oxydé peu à peu par l'acide nitrique, même à la température ordinaire, on l'emploie à l'état de dissolution étendue. En ce qui concerne le sulfite de soude, on doit en employer une quantité dont le poids s'élève à 8 ou 10 fois celui de la substance organique ; on le dissout dans 40 parties d'eau. On ouvre le tube de verre sous cette dissolution en faisant subir un simple choc à la pointe effilée ; le contenu du tube en sort alors en un petit filet et le chlore est instantanément dissous par la liqueur sous forme d'acide chlorhydrique. Avant de soulever le tube et de l'ouvrir complètement, on chauffe, puis on laisse refroidir afin d'y faire pénétrer une petite quantité de dissolution. On chauffe alors légèrement au bain-marie afin de séparer autant que possible l'acide sulfureux libre. Comme la liqueur est très fortement acide, on doit y ajouter du carbonate de soude, de manière à la neutraliser presque entièrement avant d'y précipiter le chlore par le nitrate d'argent.

Séparation du carbone et du brome.

Dans les combinaisons du carbone et du brome, ce dernier a perdu également la propriété d'être précipité à l'état de bromure d'argent par le nitrate d'argent. Dans ces combinaisons, ainsi que dans les combinaisons du brome et des substances organiques, on détermine le brome d'une manière ana-

logue à celle dont on détermine le chlore dans les substances analogues. Lorsqu'on a décomposé par la chaux une combinaison volatile du brome, on doit additionner la dissolution nitrique d'une très petite quantité d'acide sulfureux (page 816) avant d'y ajouter du nitrate d'argent. Si on traite la combinaison par l'acide nitrique en vases clos (page 962), le brome paraît se séparer complètement à l'état libre. Lorsque l'opération est terminée, on ouvre le tube sous une dissolution de sulfite de soude comme pour les combinaisons du chlore.

Séparation du carbone et de l'iode.

Dans les combinaisons que le carbone forme avec l'iode, ainsi que dans les combinaisons organiques qui contiennent de l'iode, on ne peut pas, dans la plupart des cas, séparer l'iode plus que le brome et le chlore au moyen d'une dissolution d'argent. Dans les combinaisons organiques qui contiennent de l'iode, on opère la détermination de l'iode d'une manière analogue à celle que l'on emploie pour déterminer le chlore (page 961). Après avoir décomposé par la chaux une combinaison volatile de l'iode, on doit ajouter à la dissolution nitrique une petite quantité d'acide sulfureux pour éviter la séparation de l'iode à l'état libre (page 824). Par le traitement au moyen de l'acide nitrique en vases clos, les combinaisons de l'iode sont en général oxydées plus facilement que celles du chlore, et l'iode s'en sépare complètement à l'état de liberté. En faisant refroidir lentement le tube, on trouve l'iode en beaux cristaux au fond de la liqueur nitrique, et, lorsqu'on casse la pointe du tube au-dessous d'une dissolution de sulfite de soude, l'orifice du tube peut souvent même être bouché par ces cristaux. L'iode se dissout très facilement dans cette dissolution sous forme d'acide iodhydrique et peut alors y être déterminé de la même manière que l'on détermine le chlore dans des circonstances analogues.

Séparation du carbone et du phosphore.

On ne connaît pas de combinaison du carbone et du phosphore; mais on rencontre très souvent le phosphore dans certaines substances organiques dont il est une des parties constituantes. Il peut s'y trouver soit sous forme de combinaison de l'acide phosphorique, soit sous forme de combinaison du phosphore. Pour déterminer la quantité respective de ces deux combinaisons, *Mulder* a proposé d'opérer de la manière suivante. On traite par l'acide chlorhydrique un poids déterminé de la combinaison et on fait bouillir le tout. La substance peut se dissoudre entièrement, mais cela n'a pas lieu dans la plupart des cas. On filtre et on détermine, s'il y a lieu, l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On traite de la même manière une seconde portion de la combinaison par l'acide nitrique ou par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, et on détermine également dans la dissolution filtrée la quantité d'acide phosphorique. Si l'on obtient, dans les deux cas, la même quantité d'acide

phosphorique, cela indique que le phosphore ne se trouve dans la substance qu'à l'état d'acide phosphorique. Si l'on obtient au contraire plus d'acide phosphorique dans le second cas, on trouve par la différence des deux quantités d'acide phosphorique la quantité de phosphore qui existait dans la substance à l'état non oxydé.

Mais comme, dans les substances organiques, l'acide phosphorique et le phosphore ne peuvent que rarement être complètement extraits au moyen des acides, on opère ordinairement l'oxydation des combinaisons organiques en les faisant fondre avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalins, conformément à ce qui a été indiqué page 625 pour l'oxydation des combinaisons organiques sulfurées. On sursature par un acide la dissolution de la masse fondue, et on y détermine, s'il y a lieu, l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, ou bien on opère cette détermination par l'une des autres méthodes qui ont été indiquées dans ce qui précède.

D'après *Carius*, les combinaisons volatiles qui contiennent du phosphore, peuvent être oxydées au moyen de l'acide nitrique en vases clos de la même manière que les combinaisons analogues du chlore (page 962). Dans la dissolution nitrique, on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Après la combustion d'une substance organique qui contient du phosphore, le phosphore se trouve dans la cendre à l'état d'acide phosphorique. La manière dont on peut l'y déterminer avec certitude et dont on peut éviter qu'il se produise une perte de phosphore par l'incinération, sera expliquée plus loin lorsqu'il sera question de l'analyse des cendres des substances organiques.

Séparation du carbone et du soufre.

Dans les combinaisons que le carbone forme avec le soufre, ainsi que dans les combinaisons qui contiennent du soufre et dans lesquelles le soufre n'existe souvent qu'en petite quantité, on détermine la quantité du soufre au moyen de méthodes qui ont été déjà indiquées avec détail dans ce qui précède (page 625). On effectue l'oxydation des combinaisons sulfurées, ou bien par voie sèche au moyen d'un mélange de carbonate et de nitrate alcalins et au moyen du chlorate de potasse, ou bien par voie humide au moyen des acides oxydants en présence de l'hydrate de potasse. D'après *Carius*, ces combinaisons peuvent aussi être oxydées par l'action de l'acide nitrique en vases clos (page 962). Si, outre le soufre, la combinaison organique contient encore du chlore, on pourrait déterminer leurs quantités respectives en une seule expérience en employant, au lieu de l'acide sulfureux, un autre moyen de réduction comme l'acide phosphoreux, par exemple.

Dans un mélange mécanique de carbone et de soufre dans lequel la détermination des éléments présente une si grande importance lorsqu'on

l'envisage au point de vue de l'analyse de la poudre à tirer, on peut, dans la plupart des cas, déterminer le soufre par l'une des méthodes qui viennent d'être décrites. Mais on n'a besoin que de chauffer lentement le mélange à l'abri du contact de l'air à une température qui n'a pas besoin d'être très élevée; le soufre se volatilise ainsi et distille; lorsque sa séparation est effectuée, on peut laisser refroidir l'appareil et déterminer le poids du carbone qui reste comme résidu. Pour chauffer le mélange, on doit employer de préférence un appareil semblable à celui qui a été représenté page 570; on place la substance dans la boule *a* dans laquelle on a soin de faire passer un courant de gaz hydrogène et on chauffe jusqu'au rouge au moyen de la flamme d'une lampe.

Si, dans cette expérience, on veut en outre déterminer directement la quantité du soufre qui a distillé, on peut employer un tube de verre dans lequel on ait préalablement soufflé deux boules; dans l'une, on introduit le mélange, puis, après avoir pesé le tube à boules et avoir adapté ensemble les différentes parties de l'appareil, on chauffe la première boule en faisant passer en même temps le courant de gaz hydrogène; le soufre distille ainsi et se condense dans la seconde boule. Lorsqu'il ne distille plus de soufre et lorsque, par suite, l'expérience est terminée, on laisse refroidir le tout; on sépare au moyen d'un trait de lime les deux boules l'une de l'autre et on les pèse à part.

On ne peut pas éviter ici qu'il ne se perde un peu de soufre; en effet, le courant de gaz en entraîne une petite quantité, et, d'autre part, il s'en transforme ainsi une petite quantité en gaz hydrogène sulfuré. On se met à l'abri de cette erreur en remplaçant la seconde boule vide par un tube un peu plus large dans lequel on met du cuivre métallique, soit à l'état de tournure, soit à l'état de lame très mince, soit à l'état de cuivre réduit tel qu'on l'obtient par la réduction du bioxyde de cuivre au moyen du gaz hydrogène. Lorsque l'appareil est plein de gaz hydrogène, on porte le cuivre au rouge, puis on chauffe le mélange, ce qui détermine la distillation du soufre. Ce soufre se combine avec le cuivre et le charbon reste comme résidu. Le poids du cuivre employé était connu; de l'augmentation de poids qu'il a subi, on déduit la quantité du soufre. On pèse le charbon directement; mais la faculté hygroskopique bien prononcée du charbon rend toujours cette pesée difficile.

Le mélange de soufre et de charbon doit avoir été préalablement desséché à une température de 100 degrés. Pour effectuer la séparation du soufre, il faut du reste chauffer à une température assez élevée et même lorsqu'on opère dans une atmosphère de gaz hydrogène, une petite quantité de soufre est retenue avec force par le charbon. Mais, par ce fait que, dans le mélange, le charbon a été pesé d'abord à une température de 100 degrés et qu'il a été ensuite exposé à une température rouge, il peut subir les transformations qui ont été indiquées page 959.

Une autre méthode par laquelle on peut analyser le mélange, consiste à faire passer sur ce mélange un courant de gaz chlore bien sec qui soit

entièrement exempt d'air atmosphérique. Lorsque l'appareil est entièrement rempli de gaz chlore, on chauffe le mélange; il distille ainsi du chlorure de soufre que l'on fait passer dans un récipient contenant de l'eau. Le gaz chlore n'agit pas sur le charbon, dont la totalité reste comme résidu; on peut par suite en déterminer le poids. Par l'action de l'excès de gaz chlore, le chlorure de soufre se transforme en acide sulfurique, en même temps qu'une portion du soufre se sépare. On se sert pour cette expérience de l'appareil représenté page 646.

Par cette méthode, on peut bien déterminer la quantité du soufre; mais on ne peut pas déterminer celle du carbone avec une exactitude suffisante; en effet, ce dernier retient du chlore qui ne s'en dégage que par un long séjour à l'air.

D'après *Ure*, pour faire l'analyse d'un mélange de carbone et de soufre, on doit extraire ce dernier au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse; après ce traitement, il reste comme résidu insoluble du charbon dont on opère le lavage; lorsque le lavage en est complètement effectué, on le dessèche et on le pèse. On trouve ensuite par la perte la proportion de soufre; mais on doit observer ici que le charbon à un état de très grande division est partiellement dissous par l'ébullition avec une dissolution d'hydrate de potasse (ANALYSE QUALITATIVE, page 674). Suivant *Bolley*, on devrait, pour séparer le soufre, se servir d'une dissolution de sulfite de soude; mais *Marchand* a montré que le résultat auquel on arrive ainsi est peu exact, et que l'on obtient une quantité de carbone trop forte. On n'a pas déterminé si cela vient de ce qu'il reste dans le carbone une quantité considérable de soufre ou de ce que ce dernier retient avec beaucoup de force une portion du sel employé. On n'obtient pas non plus un résultat satisfaisant en extrayant le soufre du mélange au moyen de l'essence de térébenthine; il vaut mieux employer dans ce but le sulfure de carbone.

De toutes ces méthodes, celle que nous avons indiquée en premier lieu, et qui consiste à effectuer la volatilisation du soufre en le chauffant à une température élevée et à le déterminer à l'état de sulfure de cuivre, est sans contredit celle qui donne les meilleurs résultats; cependant elle n'est pas non plus complètement exacte.

Lorsque le charbon est ainsi mélangé avec du soufre, on en détermine la quantité d'une manière plus certaine en oxydant le mélange et en transformant ainsi le carbone en acide carbonique dont on détermine le poids. Cette oxydation peut être opérée au moyen du bioxyde de cuivre, comme dans l'analyse des substances organiques; mais il faut que le soufre ait été préalablement séparé du carbone, parce que, sans cela, la production de l'acide sulfureux pourrait rendre difficile la détermination de l'acide carbonique. On peut du reste, d'après *Brunner*, opérer facilement l'oxydation du mélange en le traitant par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique. Dans cette opération, le soufre n'exerce aucune influence nuisible; en effet, il est transformé en acide sulfurique.

D'après *Brunner*, on doit employer pour cette analyse deux quantités

séparées du mélange, ne s'élevant pas à plus de 0,3 à 0,4 grammes. Dans l'une, on détermine la quantité du carbone à l'état d'acide carbonique, et dans l'autre, celle du soufre.

La détermination du carbone s'opère de la manière suivante. On introduit dans une petite cornue tubulée de 60 à 80 centimètres cubes le mélange avec du bichromate de potasse, de l'acide sulfurique et de l'eau. Pour une quantité du mélange s'élevant à environ 0,3 grammes, on emploie 6 grammes de bichromate de potasse, 6 centimètres cubes d'eau et 13 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. La cornue doit être disposée de telle manière que son col soit légèrement tourné en haut, afin que la liqueur qui se condense par le refroidissement s'écoule de nouveau dans la cornue et que la concentration de la liqueur ne soit pas sensiblement modifiée. On adapte à la tubulure de la cornue au moyen d'un bon bouchon un tube de verre recourbé à angle droit dont une des branches plonge dans la liqueur contenue dans la cornue et dont l'autre branche est étirée en une pointe fine qui doit rester fermée durant l'opération. A l'orifice du col de la cornue, on adapte au moyen d'un tube de caoutchouc un tube de verre d'une longueur à peu près égale à 1 mètre. Ce tube est recourbé en son milieu sous un angle obtus, de telle sorte que, pendant que l'une de ces moitiés, celle qui est tournée du côté de la cornue, présente la même direction que le col de la cornue et se trouve par conséquent dans son prolongement, l'autre portion du tube est horizontale. Cette dernière contient de petits morceaux de pierre ponce humectés avec de l'acide sulfurique concentré. L'extrémité est reliée, au moyen d'un tube de caoutchouc ou bien au moyen d'un bouchon, avec l'appareil destiné à l'absorption de l'acide carbonique. Pour absorber l'acide carbonique, on peut, comme pour les analyses organiques, employer un appareil à potasse ; toutefois *Brunner* opère cette absorption d'une manière différente. Il fait passer le gaz dans un tube de verre formé de deux parties, dont l'une est large et l'autre étroite. La première, qui est placée du côté de la cornue et doit avoir environ 15 centimètres de long et 2 centimètres de large, est remplie de chaux qui a été préalablement éteinte avec de l'eau ou mieux avec une dissolution d'hydrate de potasse, de manière à former une poudre légère. L'autre partie du tube de verre, qui est plus étroite, contient de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique, que l'on tient séparée de la chaux au moyen d'un tampon de coton (ou d'amiante).

Pour qu'il ne puisse être nullement douteux que la chaux ait entièrement absorbé tout l'acide carbonique qui s'est dégagé, on adapte au tube à absorption un tube de verre recourbé à angle droit qui plonge dans un petit flacon à deux tubulures contenant de l'eau de chaux. Si cette eau de chaux se trouble, cela indique qu'une petite quantité d'acide carbonique a passé au travers du tube d'absorption, sans être absorbée. Dans la seconde tubulure du flacon, on introduit un tube de verre dont l'autre extrémité communique avec l'air, de manière à pouvoir aspirer de l'air

dans tout l'appareil lorsqu'on a cassé la pointe fine du tube de verre qui passe par la tubulure de la cornue.

Après avoir desséché avec soin le mélange de carbone et de soufre, on le pèse; on l'introduit dans la cornue; on le mélange avec la quantité nécessaire de bichromate de potasse; on y ajoute le mélange d'acide sulfurique et d'eau préalablement refroidi, puis on ferme la tubulure avec le bouchon auquel on a adapté le tube de verre. On chauffe alors très légèrement la cornue au moyen de la flamme d'une petite lampe, ce qui détermine la production du dégagement d'acide carbonique, puis on élève peu à peu la température jusqu'à ce que la liqueur atteigne l'ébullition à laquelle on la maintient pendant cinq à dix minutes. En employant l'appareil indiqué, on n'a pas à craindre qu'il passe des vapeurs d'eau dans le tube d'absorption. Lorsque l'ébullition est terminée, on brise immédiatement l'extrémité du tube de verre qui se trouve dans la tubulure de la cornue et on fait passer par aspiration un courant d'air dans l'appareil.

Après le passage de l'air, on détermine l'augmentation de poids du tube d'absorption. On adapte de nouveau toutes les parties de l'appareil les unes aux autres; on fait fondre l'extrémité du tube de verre placé dans la tubulure de la cornue et on porte de nouveau à l'ébullition le contenu de la cornue. Au bout de cinq minutes, on fait de nouveau passer de l'air dans l'appareil. Si le poids du tube à absorption n'augmente plus ou augmente seulement de 2 à 3 milligrammes, cela indique que l'expérience est terminée; dans le cas contraire, on doit recommencer l'opération jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune augmentation sensible du poids du tube d'absorption.

Par cette expérience, on obtient la quantité de carbone contenue dans le mélange, qui diffère de celle du charbon; en effet, le charbon n'est pas composé de carbone pur.

La détermination du charbon contenu dans un mélange de charbon et de soufre a donc bien moins de valeur que celle du soufre, et on fait mieux de déterminer seulement dans le mélange la quantité de ce dernier qui peut être trouvée avec exactitude et d'obtenir la quantité du charbon par la perte.

Gay-Lussac a employé le premier cette méthode pour l'analyse de la poudre à tirer. Suivant ce chimiste, pour analyser la poudre, on en pèse une certaine quantité que l'on a préalablement desséchée avec soin (la dessiccation doit être opérée de préférence dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique); on y détermine la quantité de salpêtre en enlevant ce dernier par des lavages au moyen de l'eau et en évaporant la dissolution formée de toutes les eaux de lavage réunies. On obtient ainsi un résultat exact, et, de toutes les parties du mélange qui constitue la poudre, le salpêtre est celle que l'on trouve le plus simplement et le plus exactement. Il faut seulement employer une assez grande quantité d'eau pour le séparer complètement du résidu. On peut, sans craindre de décomposer le sel obtenu par évaporation, le faire fondre à une température peu élevée, pourvu que

l'on opère avec précaution. — Lorsqu'on veut avoir un contrôle de l'expérience, on peut peser le résidu qui est resté après le lavage. On prescrit assez généralement de le dessécher à 100 degrés. Mais comme il pourrait aussi y avoir une perte de soufre, il vaut mieux, suivant *Marchand*, opérer la dessiccation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Pour déterminer la quantité du soufre contenu dans la poudre, on doit en employer une quantité spéciale. On mélange 5 grammes de la poudre avec un poids égal de carbonate de potasse (ou de carbonate de soude) qui doit au moins être exempt de toute trace d'acide sulfurique, puis on y ajoute 5 grammes de salpêtre et 20 grammes de chlorure de sodium pur. Après avoir mélangé intimement les matières, on les expose dans un creuset de platine à une température rouge à laquelle on les maintient jusqu'à ce que la masse soit devenue blanche. Il est nécessaire d'ajouter du carbonate alcalin, pour qu'il ne puisse se volatiliser aucune trace de soufre; on ajoute le chlorure de sodium pour rendre la combustion moins vive. Dans cette opération, le creuset de platine n'est pas attaqué. La combustion du mélange s'opère tranquillement et ce dernier devient blanc. On dissout dans l'eau la masse refroidie; on sursature légèrement par l'acide nitrique ou mieux par l'acide chlorhydrique et on précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum.

Gay-Lussac a proposé également de déterminer l'acide sulfurique par méthode volumétrique, en se servant pour cela d'une dissolution de chlorure de baryum d'un titre déterminé, dont l'emploi lui a même présenté de grands avantages dans un très grand nombre d'occasions, et qui, sur sa proposition, est actuellement d'un usage très général en France.

Après avoir séparé le nitrate de potasse de la poudre par des lavages au moyen de l'eau et pesé le mélange de charbon et de soufre qui reste comme résidu, on peut déterminer de la même manière dans le résidu la quantité de soufre.

On détermine, dans la poudre ou dans le mélange de soufre et de charbon qui reste après l'épuisement de la poudre par l'eau, le soufre, encore plus exactement que par cette méthode, en l'oxydant complètement au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse, et en précipitant au moyen du chlorure de baryum l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

Suivant *Brunner*, le moyen le plus convenable d'effectuer l'oxydation du soufre contenu dans le mélange de soufre et de charbon qui est resté comme résidu après l'épuisement de la poudre par l'eau, est d'ajouter 1 partie de carbonate de soude sec, 2 parties de salpêtre et 10 parties d'oxyde de cuivre à une partie de ce mélange (on ne doit pas en prendre plus de 0,3 à 0,4 grammes) que l'on a préalablement desséché avec soin, puis pesé, et de porter le tout au rouge dans un creuset de platine, après avoir eu soin de bien mélanger les matières. Le charbon et le soufre s'oxydent tout à fait tranquillement, sans qu'il se dégage la moindre odeur. Après le refroidissement, on épuise par l'eau la masse qui n'est pas sensiblement agrégée. La liqueur contient le soufre à l'état de sulfate de soude.

On la sursature par l'acide chlorhydrique et on précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum.

Si, dans le mélange préalablement épuisé par l'eau, on veut déterminer le carbone, on doit opérer de préférence l'oxydation au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, en se conformant aux indications que nous avons données précédemment sur cette méthode. Lorsqu'on réunit ensuite les quantités que l'on a obtenues pour le salpêtre, le soufre et le carbone, on trouve une perte de 2 à 4 pour 100 qui provient, ainsi que nous l'avons déjà indiqué précédemment, de ce que, outre le carbone, il existe encore dans le charbon d'autres parties constituantes.

D'après *Cloës et Guignet*, on peut très bien effectuer au moyen de l'hypermanganate de potasse l'oxydation du soufre contenu dans la poudre (page 621). Une quantité à peu près égale à 1 gramme que l'on a préalablement desséchée à 100 degrés, puis pesée, est soumise dans un ballon à l'ébullition avec une dissolution saturée d'hypermanganate de potasse que l'on a soin d'ajouter peu à peu jusqu'à ce que le mélange conserve une couleur violette. Tout le soufre est transformé en acide sulfurique et tout le carbone en acide carbonique. On suit dans cette opération les indications qui ont été données page 621.

Dans ces derniers temps, *Linck* a fait connaître, pour l'analyse de la poudre, une méthode qui mérite, à cause de sa grande précision et de sa grande simplicité, la préférence sur les méthodes qui avaient été employées jusqu'ici.

Pour la dessiccation et pour le traitement ultérieur de la poudre, on emploie un tube de 0°,9 de large et de 14 centimètres de long, qui est étiré au tiers de sa longueur environ en une pointe de 0°,2 de large; à l'endroit où la partie large commence à s'effiler, on y introduit un tampon d'amiante préalablement calciné, d'une longueur de 1°,5, que l'on ne doit pas serrer trop fortement. Pour déterminer l'eau hygroscopique, on pèse d'abord le tube pendant qu'il est vide, puis on le pèse de nouveau après y avoir introduit la poudre à analyser (dont le poids doit s'élever à environ 3 grammes), et on le pèse enfin une troisième fois après y avoir fait passer à la température ordinaire, au moyen d'un aspirateur, un courant d'air complètement sec, jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune diminution de poids. Si l'on opère la dessiccation à une température plus élevée, il pourrait se volatiliser une petite quantité de soufre. Lorsqu'on la dessèche de cette manière, la poudre perd environ un demi pour 100 d'eau. Lorsqu'on triture la poudre, elle reprend une quantité d'humidité qui est peu considérable, mais dont on peut cependant démontrer la présence. Si, après sa dessiccation, on triture la poudre pour l'employer à des expériences ultérieures, on doit donc admettre comme en faisant essentiellement partie l'eau que la poudre contenait primitivement et qu'elle a perdue par la dessiccation dans un courant d'air sec.

Le tube *a*, dans lequel se trouve la substance bien desséchée, est ensuite

fixé, comme dans la figure 16 ci-jointe, au moyen d'un bouchon *b* dans le goulot d'un petit ballon *c* que l'on a préalablement pesé. L'appareil étant ainsi disposé, on verse sur la substance du sulfure de carbone rectifié

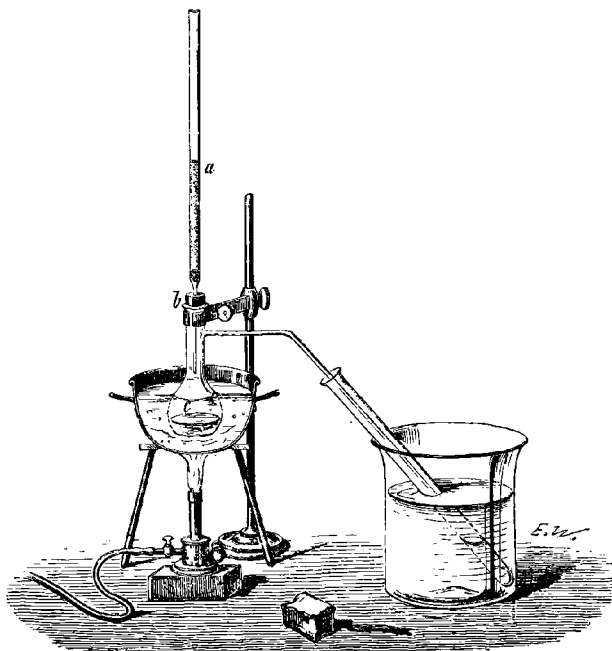


Fig. 16.

avec soin, qui s'écoule rapidement et sans se troubler dans le ballon *c* par la pointe du tube. Lorsque, en réitérant ce lavage, on arrive à ce que le petit ballon en soit rempli jusqu'au tiers de sa capacité et contienne environ 8 centimètres cubes de liqueur, on le chauffe au bain-marie à une température de 70 à 80 degrés ; le sulfure de carbone distille et peut être recueilli dans un récipient bien sec, qui peut être un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités : le sulfure de carbone qui a distillé ainsi peut être employé pour recommencer l'opération. Six ou sept lavages avec 8 centimètres cubes de sulfure de carbone suffisent pour séparer de la poudre tout le soufre qu'on peut lui enlever. Pour dessécher le soufre qui se trouve dans le ballon, on le chauffe à une température de 100 degrés et on peut même le chauffer jusqu'à une température voisine du point de fusion ; on en détermine ensuite le poids. Lorsqu'on le volatilise dans un courant de gaz acide carbonique, il reste bien une petite quantité d'une matière carbonée, mais son poids est si peu considérable, qu'on peut ne pas en tenir compte (la poudre contient encore une trace de soufre qu'on n'a pas pu lui enlever).

La masse qui reste dans le tube *a*, après le traitement par le sulfure de carbone, est ensuite traitée par l'eau qui en extrait le salpêtre. Pour opérer cette extraction, *Linck* adapte, ainsi que nous l'avons représenté dans la figure 17 ci-jointe, le tube *a*, conjointement avec le vase *d*, au moyen d'un caoutchouc ou bien au moyen d'un bouchon recouvert d'un enduit de caoutchouc, dans l'orifice d'une cloche *b* placée sur le plateau d'une machine pneumatique sous laquelle se trouve le petit ballon *c*. On arrose ensuite avec de l'eau à la température ordinaire la masse qui se trouve en *a*, et on fait passer cette eau dans le ballon *c* en faisant avec une excessive lenteur le vide sous la cloche *b*. Pour éviter que le salpêtre ne se sépare à l'état cristallin à l'extrémité du tube *a* et ne l'obstrue, on réitère l'opération en employant de l'eau qui soit toujours de plus en plus chaude jusqu'à ce que l'on atteigne la température la plus élevée possible; on préserve cette eau contre le refroidissement en remplissant le vase *d* avec de l'eau chaude. L'expérience a montré que l'on peut enlever ainsi complètement jusqu'à la dernière trace de salpêtre à une quantité de poudre égale à environ 2 grammes, en employant pour cela

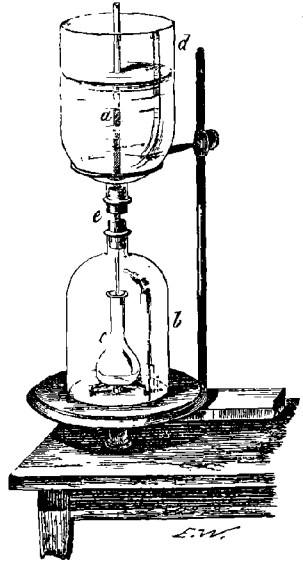


Fig. 17.

une quantité d'eau extraordinairement peu considérable, s'élevant à environ 18 à 24 grammes, ce qui présente une grande importance : en effet, en employant de grandes masses d'eau, on pourrait avec le salpêtre enlever à la poudre une certaine quantité de matière organique.

On évapore la dissolution de salpêtre dans un creuset de platine; on chauffe pendant quelque temps à une température de 120 degrés le résidu de la dessiccation, puis on en détermine le poids.

Après avoir soulevé légèrement de la partie rétrécie du tube, au moyen d'un petit fil, le bouchon d'amiante, pour le rendre plus lâche, on peut dessécher le contenu du tube en y faisant passer à 100 degrés un courant d'air sec. Le poids du contenu du tube devrait être égal au poids du mélange de charbon et de salpêtre, diminué du poids du salpêtre que l'on a trouvé par l'expérience; mais ce poids est très légèrement plus fort, parce que, après le lavage, le charbon retient l'eau avec plus de force que lorsqu'il était mélangé avec le salpêtre. La différence doit donc être considérée comme étant de l'eau que l'on doit retrancher de celle que l'on obtiendra ultérieurement lorsqu'on opérera la combustion du charbon.

Comme le charbon qui se trouve dans le tube contient une petite quantité de soufre, on le mélange avec une petite quantité de chromate de plomb; on brise la pointe effilée, on introduit le tube dans un tube à

combustion plus grand, et, par la combustion avec l'oxyde de cuivre dans un courant de gaz oxygène, conformément à ce qui sera indiqué plus loin, on obtient la quantité du carbone, ainsi que les quantités respectives de l'hydrogène et de l'oxygène.

Séparation du carbone et de l'arsenic, ainsi que du selenium et du tellure.

L'arsenic peut être déterminé dans les combinaisons organiques de la même manière que le phosphore. Les combinaisons organiques volatiles, comme toutes les combinaisons carbonées en général, dans lesquelles l'arsenic entre comme partie constituante essentielle, doivent être oxydées au moyen de l'acide nitrique dans des tubes scellés à la lampe, en se conformant aux indications que nous avons données pour les combinaisons du chlore (page 962). On obtient de l'acide arsénique que l'on sépare à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien.

On doit analyser d'une manière analogue les combinaisons organiques qui contiennent du selenium et du tellure. Le selenium et le tellure y sont transformés par l'acide nitrique en acide sélénieux et en acide tellureux dont on sépare le selenium et le tellure au moyen de l'acide sulfureux.

Séparation du carbone et des métaux, notamment du fer. Analyse de la fonte et des autres espèces de fers.

La détermination du carbone contenu dans le fer peut être opérée, soit par voie humide, soit par voie sèche. Par le premier mode de détermination, on obtient le carbone directement; par le second, on l'obtient à l'état d'acide carbonique dont on détermine le poids en le faisant absorber par une dissolution de potasse. Du reste le charbon que l'on sépare par voie humide, n'est pas du carbone pur; en effet, il contient un grand nombre de substances étrangères, et la quantité de carbone qui s'y trouve, doit être obtenue ultérieurement par la transformation en acide carbonique dont on détermine le poids.

Dans l'analyse des diverses espèces de fers, la réduction de la matière à l'état de poudre présente un certain degré de difficulté. Quelques méthodes ne nécessitent pas cette réduction; mais les meilleures méthodes exigent précisément que l'on amène d'abord la matière à un état de très grande division. Pour la fonte, on y arrive assez facilement en la concassant sur l'enclume en morceaux d'une grosseur moyenne et en pulvérisant ces derniers dans le mortier d'acier; la poudre la plus fine est ensuite obtenue par tamisage. On doit du reste opérer le tamisage avec beaucoup de soin. Si en effet la poudre de fer se mélange avec les matières organiques du crin ou de la batiste au travers desquels on l'a tamisée, la quantité de carbone que l'on obtient par l'analyse du fer, peut paraître augmentée. Le mieux est de tamiser la poudre de fer au travers d'un tamis de tôle muni de trous très fins.— Les différentes espèces de fers mous ne peuvent

cependant pas être pulvérisées ainsi. On en prépare d'abord de la limaille bien brillante que l'on recueille sur du papier. Cette opération est très longue et très ennuyeuse.

Nous devons à *Berzelius* plusieurs méthodes d'analyse des fers carbonés.

Dans la méthode la plus ancienne que l'on emploie encore avec beaucoup d'avantage dans quelques cas, on fait fondre une quantité assez considérable de chlorure d'argent en un culot présentant une surface unie, et on l'introduit dans un vase avec de l'eau que l'on préserve du contact de l'air au moyen d'une plaque de verre. On place ensuite sur le chlorure d'argent le morceau de fer que l'on destine à l'analyse et dont on a préalablement déterminé le poids : le morceau de fer n'a du reste pas besoin d'être préalablement pulvérisé. Le chlorure d'argent est réduit par le fer qui se transforme ainsi en protochlorure de fer et se dissout. Tout le carbonate de fer employé, tant celui qui n'était pas combiné avec le fer (graphite) que celui qui était chimiquement combiné avec ce métal, reste à la surface du culot de chlorure d'argent partiellement réduit, et conserve souvent encore la forme du morceau de fer employé. Il n'est cependant pas possible de déduire de son poids la quantité de carbone. On peut souvent opérer approximativement cette détermination de la manière suivante. On recueille le carbone sur un filtre pesé d'avance ; on le dessèche avec le filtre à une température de 100 à 130 degrés ; on le pèse ; on l'enlève du filtre et on en opère la combustion au contact de l'air. On pèse le résidu de la calcination et on en fait ensuite l'analyse ; la perte qui s'effectue par la calcination, est considérée comme étant du charbon. Cette manière de déterminer la quantité du carbone doit cependant être rejetée. Si, dans le carbone, il se trouve beaucoup de graphite, il ne s'en oxyde souvent qu'une très petite portion. Le charbon ainsi séparé qui était chimiquement combiné avec le fer, n'est pas du carbone pur, ainsi que je l'ai déjà observé, mais il contient des matières étrangères, notamment de l'hydrogène et même de l'oxygène, et laisse généralement distiller, lorsqu'on le chauffe dans un tube de verre, des produits analogues à ceux que donnent les substances organiques dans le même cas. L'oxydation du charbon doit être opérée, de la manière qui sera indiquée plus loin, au moyen de l'oxyde de cuivre, à une température élevée ; le carbone est ainsi transformé complètement en acide carbonique dont on détermine le poids.

La réduction du chlorure d'argent au moyen du fer exige un temps très long lorsque le morceau de fer est épais. On doit employer un excès de chlorure d'argent (plus de 5 parties et demie de chlorure pour 1 partie de fer). Il est nécessaire ici d'éviter le contact de l'air ; en effet, par l'action de l'air, il se séparerait de la dissolution de protochlorure de fer de l'hydrate de sesquioxyde de fer qui pourrait se mélanger avec le charbon. Mais si l'on ajoute à l'eau quelques gouttes d'acide chlorhydrique, la séparation de l'hydrate de sesquioxyde de fer n'est plus à craindre et même l'opération présente ainsi une marche plus rapide ; tou-

tefois on ne doit ajouter qu'une quantité d'acide chlorhydrique assez petite pour qu'il ne puisse pas opérer la dissolution du fer. — On peut également rechercher ainsi les matières étrangères qui se trouvent contenues dans les métaux autres que le fer, qui peuvent réduire l'argent du chlorure d'argent et en opérer ainsi facilement la détermination quantitative.

Dans une deuxième méthode indiquée aussi par *Berzelius*, on traite un poids déterminé du fer carboné par du chlore gazeux bien sec dans un appareil semblable à celui qui a été représenté page 646. Lorsque l'appareil est complètement plein de gaz chlore, on porte le fer à une température rouge et on chasse hors du tube à boule par l'action de la chaleur le sesquichlorure de fer qui s'est produit; le charbon reste comme résidu et on peut en déterminer le poids. On doit éviter ici qu'il ne passe sur le fer incandescent, en même temps que le chlore, un peu d'oxygène ou d'air atmosphérique, parce que le charbon se volatiliserait à l'état de gaz oxyde de carbone ou de gaz acide carbonique.

Cette méthode est du reste tout à fait peu convenable. Le chlorure de fer fond avant de se volatiliser et peut bien être chassé d'une place dans une autre au moyen de la flamme d'une lampe, mais il obstrue très facilement les tubes lorsqu'ils ne sont pas d'un diamètre assez considérable.

Par suite de cet inconvénient et de la circonstance qu'il est difficile d'obtenir le gaz chlore entièrement exempt de gaz oxygène ou plutôt d'air atmosphérique, il est très avantageux de se servir du brome ou de l'iode pour opérer la décomposition du fer carboné. On introduit dans un flacon un poids déterminé du fer à analyser que l'on a préalablement grossièrement concassé; on verse sur ce fer de l'eau, et on y ajoute une quantité de brome ou d'iode assez grande pour que, par un contact prolongé, elle puisse dissoudre complètement le fer. On ferme le flacon et on laisse reposer le tout, en ayant soin d'agiter fréquemment, jusqu'à ce que la dissolution du fer soit opérée. Le charbon, tant celui qui n'est pas combiné que celui qui est chimiquement combiné avec le fer (ainsi que plusieurs autres parties constituantes), se sépare. On doit les recueillir sur un filtre et les transformer en acide carbonique par la calcination avec le bioxyde de cuivre, aussi bien du reste que le charbon qui se sépare dans le traitement du fer par le gaz chlore.

Au lieu d'employer le gaz chlore pour décomposer le fer carboné, *Deville* emploie le gaz acide chlorhydrique. Le fer à analyser est placé dans une capsule de platine que l'on introduit elle-même dans un tube de porcelaine. On porte le tube à une température rouge et on y fait passer du gaz chlorhydrique. Le charbon que contient le fer, reste comme résidu, tandis que le fer se volatilise sous forme de chlorure. Pour que l'opération réussisse bien, il est nécessaire que le gaz chlorhydrique soit bien pur. Pour en être sûr, on le fait passer d'abord au travers d'un autre tube de porcelaine que l'on maintient à une température rouge et qui contient du charbon; on lui enlève ainsi tout l'oxygène qu'il pourrait contenir.

Une autre méthode, proposée par *Berzelius*, consiste à faire passer len-

tement un courant d'oxygène sur le fer carboné, en le maintenant à une température rouge. Le fer se transforme ainsi en sesquioxyde et en oxyde intermédiaire, et le carbone en gaz acide carbonique que l'on fait absorber par une dissolution d'hydrate de potasse.

Berzelius a encore proposé une quatrième méthode pour déterminer le carbone d'un fer carboné. On verse de l'eau sur le fer, préalablement réduit à l'état de poudre ou à l'état de limaille, et on additionne le tout de petites quantités d'acide nitrique étendu qui doit être exempt d'acide chlorhydrique et d'acide nitreux. Le rapport entre l'eau et l'acide nitrique est indifférent; cependant l'opération est plus facile lorsque la quantité d'eau n'est pas trop grande. Le mélange s'échauffe et la température peut sans inconvénient s'élever jusqu'à 50 degrés; la dissolution s'en opère d'autant plus rapidement. Si la dissolution est suffisamment concentrée, on la décante et on traite de nouveau le résidu par un mélange d'acide nitrique et d'eau. Le fer ne doit du reste pas être laissé pendant trop longtemps, pendant six heures par exemple, en contact avec la dissolution saturée; en effet, on obtiendrait alors un agglomérat bleu sur lequel une nouvelle addition d'acide ne réagirait que lentement. Pendant l'opération, il ne se dégage pas de gaz. Il se produit du nitrate d'ammoniaque et du nitrate de protoxyde de fer, et le charbon reste comme résidu mélangé à de l'acide silicique (lorsque le fer contenait du silicium). La dissolution s'opère très rapidement si l'on a bien soin d'agiter continuellement. Lorsque la dissolution est opérée, la liqueur peut être chauffée fortement presque jusqu'à l'ébullition, sans qu'il se produise du sesquioxyde de fer et sans qu'il se dégage du bioxyde de nitrogène. — On fait bouillir avec de l'acide nitrique la dissolution filtrée, pour transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer. Le résidu de charbon est recueilli sur un filtre pesé d'avance et traité de la même manière que celui dont la séparation a été effectuée par d'autres méthodes.

Enfin *Berzelius* a encore indiqué pour l'analyse du fer carboné une méthode qui mérite surtout d'être prise en considération. Le fer est réduit en poudre ou en limaille; l'opération s'effectue du reste d'autant plus rapidement que le fer est à un état de plus grande division. Un poids déterminé de cette poudre est mis en digestion avec une quantité de dissolution de bichlorure de cuivre qui soit plus que suffisante pour transformer le fer en protochlorure de fer. A une température d'environ 50 degrés, cette transformation est opérée au bout de vingt-quatre heures, pourvu que le fer n'ait pas été employé en trop gros morceaux (d'après *Karsten*, une température élevée doit être évitée avec soin). Au moyen d'une baguette de verre, il est facile de reconnaître s'il se trouve encore des grains durs. La liqueur est décantée, puis filtrée d'une manière que nous indiquerons plus loin. Il ne se forme pas de protochlorure de cuivre lorsque la dissolution de bichlorure de cuivre est exempte de tout excès d'acide chlorhydrique libre et lorsqu'on évite l'élévation de température. Le cuivre précipité qui reste mélangé avec le charbon, est mis de nouveau

en digestion avec une dissolution concentrée de bichlorure de cuivre qui a préalablement été additionnée d'acide chlorhydrique, et il y est maintenu jusqu'à ce que le cuivre se soit dissous dans l'acide sous forme de protochlorure de cuivre.

Le charbon qui reste comme résidu est recueilli sur un filtre. *Berzelius* a proposé de se servir pour filtre de l'appareil qui est représenté dans la

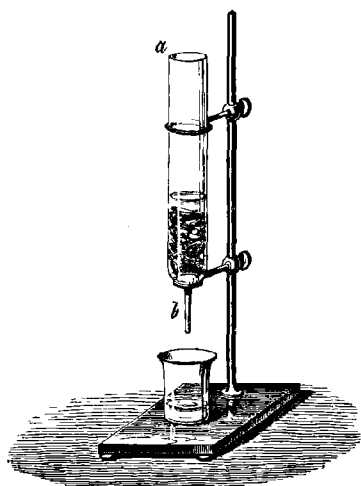


Fig. 18.

figure 18 ci-jointe, et qui peut du reste être employé aussi pour la filtration du charbon que l'on obtient par les autres méthodes d'analyse. A l'extrémité de la partie non étirée du tube *ab*, on met un tampon d'amiante légèrement comprimé, que l'on a préalablement fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, lavé, puis calciné. L'amiante peut être remplacée par de l'éponge de platine; mais cette dernière doit alors avoir été préalablement soumise à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, lavée, puis calcinée. Lorsque la liqueur s'est écoulée et lorsque tout ce qui était dans le tube en a été détaché avec soin au moyen de l'eau, le charbon qui se trouve au-dessus de l'amiante ou bien au-dessus

de l'éponge de platine, doit être lavé d'abord avec de l'eau, puis avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le protochlorure de cuivre, et enfin de nouveau avec de l'eau pour séparer tout l'acide chlorhydrique.

Le résidu est desséché à une température de 130 degrés. Lorsque le poids du tube et de l'amiante ou du platine a été préalablement déterminé, la pesée du tube permet d'obtenir le poids du résidu. On sépare de l'amiante ou du platine une quantité de résidu aussi grande que possible; on la pèse; on opère la combustion du charbon et on analyse le résidu. Mais il a déjà été indiqué précédemment qu'il n'est pas possible d'obtenir ainsi un résultat qui approche de la vérité. Il faut donc oxyder au moyen du bioxyde de cuivre le charbon qui reste comme résidu et déterminer la quantité d'acide carbonique.

On mélange avec le bioxyde de cuivre le charbon sans en séparer l'amiante ni le platine; il n'est même pas nécessaire de dessécher complètement le charbon. L'oxydation du mélange est opérée dans un courant de gaz oxygène de la manière qui sera décrite plus loin.

Cette méthode d'analyse du fer carboné peut être considérée comme la plus convenable, et c'est aussi celle qui est employée le plus ordinairement.

Fuchs a proposé de se servir, au lieu de bichlorure du cuivre, du sesqui-

chlorure de fer au moyen duquel on atteint mieux le but proposé. On dissout le sesquioxyde de fer dans l'acide chlorhydrique; on sature au moyen du carbonate de chaux l'acide libre de la dissolution et on verse la liqueur sur le fer à essayer. Le fer se dissout et en même temps le sesquichlorure se transforme en protochlorure. Mais ce mode d'opérer présente l'inconvénient que, par la dissolution du fer, il se produit une grande quantité de sesquichlorure basique de fer sous forme d'une masse limoneuse qui se sépare avec le charbon et qui exige un traitement prolongé par l'acide chlorhydrique pour se dissoudre; en outre, on ne peut pas encore être sûr qu'il ne se dégage pas un gaz hydrogène carburé de la petite quantité de carbone de fer qui pourrait être restée dans le charbon sans être décomposée.

Outre ces méthodes, *Berthier* en a proposé encore une autre qui présente l'avantage que, en l'employant, il est possible de déterminer avec certitude la quantité de carbone contenue dans le fer, lors même qu'il contient du silicium, cas dans lequel, suivant *Berthier*, la quantité de carbone obtenue est trop faible, lorsque, pour opérer l'analyse, on se sert de chlore, de brome ou d'iode. Cette méthode consiste à oxyder le fer à la température ordinaire au moyen de l'oxygène de l'air atmosphérique, en le maintenant continuellement humide et à dissoudre dans l'acide chlorhydrique le sesquioxyde de fer qui s'est produit; le charbon et l'acide silicique qui a pris naissance, restent comme résidu. Lorsque, en employant des quantités de matière qui ne sont pas très grandes, on opère dans des vases assez grands, il ne se produit pas d'élévation sensible de température, et il ne se manifeste aucun dégagement de gaz hydrogène, en sorte que le fer et le silicium ne s'oxydent qu'aux dépens de l'air atmosphérique et ne s'oxydent pas aux dépens de l'eau. L'expérience a démontré aussi qu'on retire du fer par cette méthode la plus grande quantité de carbone.

Cette opération exige un espace de temps de huit jours lorsqu'on opère sur 10 grammes de fer carboné environ; elle est du reste terminée d'autant plus rapidement que le fer a été préalablement réduit en poudre plus fine. Lorsque le fer est très cassant, comme cela se présente dans les fontes blanches et dans l'acier trempé, il doit être concassé dans un mortier de fonte; on le tamise, puis on le broie dans un mortier d'agate. Si au contraire le fer est plus ou moins mou, comme cela se présente dans la fonte grise, on le transforme en limailles, en ayant soin du reste d'employer une lime très dure et très fine. Le fer est placé dans une large capsule de porcelaine; il est humecté avec de l'eau et laissé en contact avec cette eau. Le lendemain matin, le fer est recouvert d'une grande quantité de rouille; on l'humecte de nouveau; on le broie; on décante l'eau; on sépare par lévigation le sesquioxyde de fer qui s'est produit et on laisse oxyder le fer qui n'a pas encore subi cette transformation, en ayant soin de le maintenir toujours humide. Lorsque l'oxydation est complète, on ajoute à toutes les liqueurs et aux dépôts d'oxyde de fer un excès d'acide chlorhydrique; on évapore le tout presque jusqu'à siccité;

on traite le résidu par l'acide chlorhydrique et on le lave. Il est bon, après l'avoir desséché à l'abri du contact de l'air, de le chauffer et de le peser. Il est calciné ensuite au contact de l'air dans un petit creuset de platine, jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé; le résidu est ensuite pesé; la quantité de charbon est trouvée par la perte. Le résidu est de l'acide silicique. Si cet acide silicique est mélangé de parcelles de graphite, elles doivent être séparées d'une manière qui sera indiquée plus loin et oxydées au moyen de l'oxyde de cuivre.

Une très petite quantité d'un acide accélère beaucoup l'oxydation du fer par l'action de l'air; mais comme il se dégage ainsi une petite quantité de gaz hydrogène, il peut se produire une petite perte de carbone; cette méthode ne doit donc pas être employée. On peut cependant ajouter un peu de chlorure de sodium à l'eau qui sert à humecter le fer; l'oxydation est ainsi accélérée, sans qu'il se produise le moindre dégagement de gaz hydrogène.

Dans la détermination de la quantité de carbone contenue dans le fer au moyen des méthodes dans lesquelles la totalité du charbon est déterminée, on doit tenir compte de l'état dans lequel le charbon se trouve dans le fer. Dans les diverses espèces de fonte grise, une partie du charbon est combinée chimiquement avec le fer sous forme de carbure de fer, tandis qu'une autre partie se trouve associée au fer sous forme de charbon cristallin pur (graphite). *Karsten* a fait le premier cette observation. Pour déterminer dans une fonte la quantité de graphite, on dissout, suivant *Karsten*, un poids déterminé de cette fonte dans de l'acide nitrique qui a été additionné d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, ou dans l'acide chlorhydrique seul, ou dans l'acide sulfurique étendu. Le résidu contient le charbon cristallin (graphite) et un charbon qui, outre l'hydrogène et l'oxygène, contient encore de l'acide silicique et quelques oxydes dont les métaux étaient combinés avec le fer et qui a été comparé avec l'humus; il provient du carbone qui était chimiquement combiné avec le fer et dont une partie a été transformée, par l'action des acides non oxydants, en un hydrogène carboné volatil. Une petite partie de cet hydrogène carboné se trouve encore dans le résidu, mais elle se dégage par la dessiccation. Plus l'acide chlorhydrique employé est concentré et plus l'ébullition a été prolongée, moins est grande, dans le résidu, la quantité du charbon chimiquement combiné avec le fer. On fait bouillir le résidu avec une dissolution d'hydrate de potasse pur, en opérant de préférence dans une capsule de platine; la combinaison carbonée et l'acide silicique qui peut s'y trouver, se dissolvent, tandis que le graphite reste comme résidu. Après avoir lavé le résidu, il est traité encore par l'acide chlorhydrique, pour le purifier complètement; après en avoir opéré de nouveau le lavage, on le dessèche à une température d'environ 120 degrés et on le pèse. — Si, au moyen du chlorure d'argent, du chlore gazeux, du bichlorure de cuivre ou par les autres méthodes décrites précédemment, la totalité du carbone a été déterminée dans une autre portion du fer, il est seulement nécessaire

d'en retrancher la quantité du graphite pour obtenir la quantité du carbone qui était chimiquement combiné avec le fer sous forme de carbure de fer. Mais on doit tenir compte ici de ce que le charbon qui est séparé par les différentes méthodes, peut encore contenir de l'acide silicique et d'autres substances dont on doit déterminer la quantité et que l'on doit retrancher ensuite du poids du charbon.

Le graphite, ou le charbon qui est mélangé mécaniquement avec le fer, est ordinairement à un état de grande division. Bien que le charbon qui est chimiquement combiné avec le fer puisse se brûler facilement, tandis que le graphite exige, pour être brûlé, une température très élevée, ces deux espèces de charbon ne peuvent pas être séparées par la calcination au contact de l'air à une température modérée, ainsi qu'on l'avait proposé autrefois. Lorsqu'il est à un état de très grande division, le graphite se brûle en partie avec l'autre charbon.

La séparation du graphite et du charbon qui était chimiquement combiné avec le fer, par l'ébullition avec une dissolution d'hydrate de potasse, donne du reste aussi des résultats incertains. Nous avons déjà fait observer, dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 671), que le graphite, à un état de très grande division, n'est pas complètement insoluble dans une dissolution bouillante d'hydrate de potasse. Ce mode de séparation du graphite et du charbon combiné avec le fer est donc presque aussi inexact que la séparation par la combustion.

On doit observer ici du reste que *Schafhäütl* s'est élevé contre l'idée de *Karsten* que la fonte est mélangée de graphite. Ce graphite se produit, d'après *Schafhäütl*, dans le traitement du fer carboné par les acides.

En ce qui concerne la détermination par voie sèche du carbone contenu dans le fer, elle se base sur sa transformation complète en acide carbonique par oxydation et sur l'absorption de cet acide carbonique par une dissolution d'hydrate de potasse. *Regnault*, qui a employé le premier cette méthode, prescrit de mélanger avec douze à quinze fois autant de chromate de plomb la fonte préalablement réduite en poudre fine. Le tiers ou le quart environ du mélange ainsi obtenu est mis à part et le reste est mélangé avec une quantité de chlorate de potasse égale à la quantité du fer employée; on introduit ce dernier mélange dans un tube à combustion semblable à celui qui est employé pour les analyses organiques, et on place à la partie antérieure du tube la portion du mélange qui avait été mise primitivement à part. On chauffe d'abord la portion qui n'est pas mélangée de chlorate de potasse, puis on expose peu à peu l'autre portion à l'action de la chaleur; on élève ensuite la température de manière que l'oxyde de plomb entre en fusion. On fait absorber par une dissolution d'hydrate de potasse l'acide carbonique qui se produit et on opère, dans toute cette détermination, de la manière qui sera décrite plus loin avec détail lorsqu'il sera question de l'analyse des substances organiques.

Kudernatsch a trouvé que, dans cette méthode, il se dégage du mélange de chromate de plomb et de chlorate de potasse, outre le gaz oxygène,

une petite quantité de gaz chlore, ce que *Marignac* avait du reste observé déjà. Comme le gaz chlore est absorbé en même temps que le gaz acide carbonique, la quantité du carbone contenu dans le fer qui est trouvée ainsi, est trop élevée. Cet inconvénient peut être évité en employant, au lieu de chlorate de potasse, un peu de bichromate de potasse (environ un 10^e) que l'on mélange au chromate de plomb. *Kudernatsch* propose de mélanger seulement avec de l'oxyde de cuivre pur le fer carboné préalablement pulvérisé et de chauffer ce mélange dans un tube à combustion. Toutefois la meilleure manière d'opérer l'analyse du fer carboné consiste à le mélanger avec de l'oxyde de cuivre, après l'avoir réduit en poudre, et à calciner le mélange sur lequel on fait passer en même temps un courant de gaz oxygène. L'appareil qui est employé pour cette opération, sera décrit plus loin lorsqu'il sera question de l'analyse des substances organiques.

Il faut toujours, ainsi du reste qu'on l'a fait déjà remarquer précédemment, analyser de cette manière le charbon qui est obtenu par les différentes méthodes de traitement du fer par voie humide. Il n'est pas nécessaire de dessécher d'abord complètement ce charbon impur à une température élevée. On comprend bien qu'il est nécessaire de faire passer au travers d'un tube à chlorure de calcium l'acide carbonique qui a été produit par l'oxydation, avant de le faire absorber par une dissolution d'hydrate de potasse.

La transformation de tout le carbone du fer en acide carbonique par oxydation au moyen du bioxyde de cuivre qui, du reste, est entièrement nécessaire, présente seulement l'inconvénient qu'on ne peut pas bien déterminer en même temps les autres parties constituantes que le fer peut contenir. On doit oxyder ainsi seulement une partie du charbon obtenu par l'analyse du fer par voie humide, ce qui nécessite de recueillir ce charbon sur un filtre pesé d'avance, ou bien on doit décomposer par voie humide une autre portion du fer, afin d'employer pour la détermination des autres parties constituantes le charbon qui s'est séparé.

Suivant *Brunner*, on peut, par l'action d'une dissolution de bichromate de potasse avec addition d'acide sulfurique, effectuer la dissolution du fer carboné et la détermination de son carbone sous forme d'acide carbonique, de telle manière qu'il ne se dégage aucune trace de gaz hydrogène carboné. Si la quantité de bichromate de potasse qui a été employée est suffisante, le fer se dissout sans qu'il se dégage de gaz hydrogène; mais il se produit un dégagement de gaz hydrogène aussitôt que la totalité de l'acide chromique a été réduite à l'état de sesquioxyde de chrome; ce dégagement cesse de nouveau par l'addition d'une nouvelle quantité de bichromate de potasse. Lorsque la totalité du fer a été dissoute, le graphite que contenait le fer, reste comme résidu insoluble et ne subit plus aucune modification par le contact de la liqueur dans laquelle le fer s'est dissous. Mais si l'on emploie un mélange très concentré de chromate acide de potasse et d'acide sulfurique, le graphite se dissout aussi en donnant naissance à un dégagement d'acide carbonique, tandis que l'acide silicique et

les autres parties constituantes étrangères restent insolubles. Suivant *Brunner*, l'analyse peut donc être divisée en deux opérations dont la première a pour but la dissolution du fer et l'oxydation du carbone qui était chimiquement combiné avec le fer, tandis que la seconde consiste en une oxydation du carbone ou du graphite qui étaient mélangés au fer. On traite environ 2 grammes du fer carboné qui a été préalablement amené à un état de grande division, par 12 grammes de bichromate de potasse, 9 centimètres cubes d'acide sulfurique et 60 centimètres cubes d'eau dans l'appareil décrit page 968. On chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition, et on maintient le tout à cette température pendant environ dix minutes. On aspire alors de l'air au travers de l'appareil et on détermine par la pesée l'acide carbonique qui s'est produit. On trouve que, dans la fonte grise, sa quantité s'élève à environ 20 à 40 milligrammes. Le contenu de la cornue est décanté dans un verre; on l'étend d'un volume d'eau huit à dix fois aussi grand que le sien et on laisse reposer le tout pendant dix à douze heures. La dissolution du fer qui s'est alors éclaircie, peut être séparée par décantation du graphite qui reste comme résidu. Ce graphite est lavé de nouveau dans la cornue au moyen d'une quantité d'eau aussi petite que possible; on ajoute 5 grammes de bichromate de potasse, 15 centimètres cubes d'acide sulfurique et 2 centimètres cubes d'eau et on chauffe jusqu'à ce que l'appareil à absorption ne subisse plus aucune augmentation de poids. Tout le graphite est alors transformé en acide carbonique.

Cette méthode d'analyse du fer carboné paraît, sous beaucoup de rapports, être la plus convenable. Elle présente l'avantage qu'il est possible de déterminer la quantité du carbone qui était chimiquement combiné avec le fer et celle du carbone (graphite) qui était mélangé, d'une manière plus approximativement exacte qu'on ne peut le faire par aucune autre méthode, d'analyser en outre le résidu qui reste après la dissolution du graphite et de déterminer les parties constituantes étrangères qui se trouvent dans la dissolution.

Une autre partie constituante importante des différentes espèces de fer est le *silicium*. Il ne fait presque jamais défaut et il peut même, lorsqu'il n'y a qu'une petite quantité de carbone, se trouver dans le fer une quantité assez considérable de silicium. En effet, on peut admettre en général que, plus le fer contient de carbone, plus il est exempt de tout mélange de substances étrangères.

Le silicium se trouve dans le fer à l'état de siliciure de fer; on a cependant quelque raison d'admettre qu'une partie du silicium s'y trouve quelquefois à l'état de sulfure de silicium.

Si l'on dissout dans l'acide chlorhydrique le fer qui contient du silicium, une partie du silicium se transforme en acide silicique et une partie en oxyde de silicium. Aucune expérience n'a encore été faite dans le but de s'assurer si le gaz hydrogène qui se dégage pendant la dissolution du fer, contient, outre l'hydrogène carboné, une petite quantité d'hydrogène silicié.

Suivant *Schaffhüttl*, il n'y a que la fonte grise qui, en se dissolvant dans

l'acide chlorhydrique, laisse un résidu contenant de l'oxyde de silicium. Si donc ce résidu est traité par l'ammoniaque, il se dégage du gaz hydrogène et en même temps l'oxyde de silicium se transforme en acide silicique. Le résidu qui reste après le traitement de la fonte blanche par l'acide chlorhydrique, ne dégage pas de gaz hydrogène par l'action de la liqueur ammoniacale, lorsque la fonte blanche ne contient pas de fonte grise. La soi-disant fonte truitée (*halbirtes Roheisen*) laisse donc un résidu qui donne naissance à un dégagement de gaz hydrogène par l'action de l'ammoniaque. — Dans le traitement de la fonte blanche par l'acide chlorhydrique, la plus grande partie de l'acide silicique reste dans la dissolution, tandis que, dans le traitement de la fonte grise, la presque totalité de l'acide silicique reste dans le résidu, mélangée avec de l'oxyde de silicium.

Pour obtenir la totalité du silicium à l'état d'acide silicique, on dissout le fer dans l'eau régale; la dissolution est évaporée au bain-marie avec le résidu; on humecte suffisamment avec de l'acide chlorhydrique la masse desséchée; on ajoute de l'eau et on filtre. Après avoir été lavé, le résidu insoluble contient à l'état d'acide silicique la totalité du silicium contenu dans le fer. Cependant ce résidu, même après avoir été calciné, n'est pas de l'acide silicique pur: il contient notamment du graphite. L'acide silicique peut être retiré du résidu en le faisant bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse ou de soude; mais il vaut mieux le faire fondre avec une quantité triple ou quadruple de carbonate alcalin, traiter par l'eau la masse fondue, sursaturer par l'acide chlorhydrique, évaporer au bain-marie jusqu'à siccité, humecter avec de l'acide chlorhydrique, et, après avoir ajouté de l'eau, recueillir sur un filtre l'acide silicique qui doit être lavée avec soin. Il est ordinairement pur et ne contient que rarement des traces de parties constituantes étrangères, notamment d'acide titanique, qui doivent être recherchées au moyen des réactifs.

On doit encore observer que, dans quelques espèces de fer, notamment dans le fer d'affinage et le fer de puddlage, de petites quantités de scories peuvent se trouver mélangées si intimement, que leur quantité ne peut, d'après les expériences de *Svanberg*, être déterminée d'aucune autre manière que par la comparaison entre la quantité de gaz hydrogène qu'un pareil fer dégage par l'action de l'acide chlorhydrique et la quantité du même gaz que dégage le fer pur par l'action du même acide. La scorie qui se trouve mélangée au fer peut être décomposée facilement au moyen des acides, et il est important de ne pas considérer le silicium de l'acide silicique contenu dans cette scorie comme étant une partie constituante du fer.

Pour déterminer dans le fer la quantité de silicium qui s'y trouve, *Caron* se sert d'un mélange de gaz chlorhydrique et d'air atmosphérique qu'il fait passer sur le fer porté au rouge; ce fer est placé dans une nacelle de platine qui est introduite dans un tube de porcelaine. Le fer se volatilise à l'état de sesquichlorure et le charbon à l'état d'acide carbonique; le silicium reste dans la nacelle à l'état d'acide silicique. Lorsque le fer contient des traces de titane, d'aluminium ou de calcium, les oxydes ou, dans

le dernier cas, les chlorures de ces métaux restent comme résidu, et leur quantité peut facilement être déterminée.

Comme, dans les différentes espèces de fer carboné, les autres parties constituantes se trouvent en proportion encore plus petite que le carbone, et comme il peut souvent être important de connaître exactement leur quantité, il est bon de déterminer dans une opération spéciale chacune de ses parties constituantes.

La quantité *du soufre*, même pour le fer qui présente au degré le plus prononcé la qualité des fers rouverins (*rothbrüchig*), est si peu considérable, d'après *Karsten*, que, après l'oxydation de ce fer par l'eau régale, elle ne peut pas être obtenue avec certitude au moyen des dissolutions des sels de baryte. Pour déterminer la quantité de soufre, il vaut donc mieux dissoudre le fer dans l'acide chlorhydrique et volatiliser la totalité du soufre à l'état de gaz hydrogène sulfuré. Pour cette analyse, il faut employer une quantité de fer au moins égale à 5 grammes : ce fer est concassé jusqu'à ce qu'il atteigne la grosseur d'un grain de millet. On en opère lentement la dissolution dans un appareil analogue à celui qui est représenté page 641, sans employer la chaleur. Les récipients contiennent une dissolution métallique, de préférence une dissolution de bichlorure de cuivre. Lorsque le dégagement du gaz hydrogène sulfuré est très lent, sa décomposition s'opère déjà complètement dans le premier récipient. Il n'est donc pas nécessaire d'adapter à l'appareil plus de deux récipients. Les différentes espèces de fonte exigent de dix à quatorze jours, les différentes espèces d'acier de huit à dix jours et les différentes espèces de fer en barres de trois à quatre jours pour que la dissolution soit complète. Pour faire absorber complètement par la dissolution métallique le gaz hydrogène sulfuré qui peut se trouver encore contenu dans le flacon de dégagement lorsque la dissolution est effectuée, l'hydrogène sulfuré est chassé du flacon de dégagement au moyen du gaz acide carbonique de la manière qui a été expliquée page 642. Dans le sulfure de cuivre obtenu, le soufre est transformé par oxydation en acide sulfurique de la manière qui a été indiquée page 643, et déterminé à l'état de sulfate de baryte.

Berzelius a proposé de dissoudre dans l'acide chlorhydrique 10 grammes d'un fer dont on veut déterminer le soufre à l'état d'hydrogène sulfuré. Il fait passer le gaz dans un récipient disposé conformément à ce qui est indiqué dans l'appareil représenté figure 12, page 641 ; ce récipient contient une dissolution étendue de nitrate d'argent qui a été additionnée d'ammoniaque. *Berzelius* chauffe légèrement vers la fin de l'opération, afin que l'action de l'acide sur le fer soit bien complète. Lorsque le dégagement de gaz hydrogène est suffisamment lent, tout l'hydrogène sulfuré est absorbé par la liqueur. Pour empêcher qu'aucune portion de la liqueur soulevée par le gaz puisse ainsi être entraînée par ce dernier, on peut introduire dans le tube à dégagement un petit tampon de coton. — Même lorsque le fer est exempt de soufre, il se produit dans la dissolution d'oxyde d'argent un précipité noir peu considérable de carbure d'argent qui provient du

charbon contenu dans le gaz hydrogène qui se dégage. Aussi n'est-il pas possible de déduire la quantité de soufre du précipité de sulfure d'argent obtenu. Ce dernier doit être traité par l'acide nitrique concentré. Après l'avoir dissous complètement, on précipite au moyen de l'acide chlorhydrique l'oxyde d'argent à l'état de chlorure d'argent, puis au moyen du chlorure de baryum l'acide sulfurique produit à l'état de sulfate de baryte. Le sulfure d'argent peut aussi être oxydé par la fusion avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalins : l'acide sulfurique est ensuite déterminé dans la dissolution aqueuse de la masse par les procédés ordinaires.

Il faut toujours essayer la liqueur dont on a séparé le sulfate de baryte pour s'assurer si elle contient de l'arsenic.

Pour déterminer la quantité de *phosphore* que contient le fer carboné, on dissout dans l'acide nitrique avec l'aide de la chaleur une nouvelle quantité de ce fer; le phosphore est ainsi transformé en acide phosphorique. On peut bien, au lieu d'acide nitrique, employer l'eau régale pour dissoudre le fer; mais il ne faut pas conseiller d'opérer ainsi. Pour cette expérience, une quantité de fer s'élevant à 3 grammes est suffisante. On évapore la dissolution jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine et on chauffe fortement. La masse desséchée est mélangée dans un creuset de platine avec un poids triple ou quadruple de carbonate alcalin et le mélange est soumis à la calcination. Après le refroidissement, la masse calcinée est traitée par l'eau; cette eau dissout le phosphate alcalin et l'excès de carbonate alcalin, tandis que le sesquioxyde de fer reste insoluble et peut être recueilli sur un filtre. Si le fer dont on fait l'analyse contient du soufre, la liqueur filtrée et séparée du sesquioxyde de fer, surtout lorsque le fer n'a pas été chauffé trop fortement après son traitement par l'acide nitrique, contient une certaine quantité de sulfate alcalin. Lorsqu'il se trouve du manganèse dans le fer, la dissolution contient encore du manganate de potasse; toutefois ce manganate est décomposé par une digestion prolongée, et il se sépare des flocons de peroxyde de manganèse. La dissolution filtrée est sursaturée avec précaution par l'acide nitrique ou mieux par l'acide chlorhydrique et peut être évaporée au bain-marie jusqu'à siccité, afin qu'on puisse séparer l'acide silicique dissous lorsque le fer contenait du silicium. La masse desséchée est humectée avec l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique et traitée au bout de quelque temps par l'eau; l'acide silicique reste alors insoluble. Pour déterminer dans la dissolution la quantité du soufre, on peut ajouter à la dissolution filtrée du chlorure de baryum qui en sépare l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. Le soufre n'est pas déterminé ainsi avec autant d'exactitude que par la méthode qui a été décrite précédemment. On sépare au moyen de l'acide sulfurique l'excès de baryte; on sursature par l'ammoniaque la liqueur filtrée et on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Il est cependant préférable de ne pas déterminer d'abord l'acide sulfurique dans la dissolution, mais d'y déterminer immédiatement l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

La méthode qui consiste à déterminer à l'état de phosphate ammoniacomagnésien la quantité de phosphore contenue dans le fer, est bien préférable à celle qui consiste à précipiter dans la dissolution nitrique de ce fer l'acide phosphorique au moyen du molybdate d'ammoniaque.

Si l'on a dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique étendu du fer qui contienne du phosphore, le phosphore, ainsi qu'on l'a déjà remarqué page 756, se trouve dans la dissolution à l'état d'acide phosphorique. Mais si c'est du phosphure de fer qui est mélangé au fer, il n'est pas dissous par les acides non oxydants, comme l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu. Il se sépare de la dissolution acide et ne peut être dissous que par l'acide nitrique ou l'eau régale.

Suivant *Woehler*, il existe dans la fonte, plus fréquemment qu'on ne le suppose, une très petite quantité d'*arsenic*. Lorsqu'on dissout cette fonte dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique étendu, cet arsenic ne se dégage pas sous forme d'hydrogène arsénié, mais il se forme de l'acide arsénique, ce qui est tout à fait digne d'être remarqué. Si le fer a été dissous sans chauffer, l'arsenic passe dans la dissolution à l'état d'acide arsénique ; mais si, après avoir filtré, on chauffe, la dissolution se trouble et donne un précipité blanc, floconneux, d'arséniat de sesquioxyde de fer. Tel est le motif pour lequel l'arsenic doit être cherché dans le résidu charbonneux, lorsque la dissolution du fer a été opérée avec l'aide de la chaleur. Il peut facilement en être retiré au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse ou mieux au moyen du sulfure d'ammonium. En sursaturant au moyen d'un acide étendu la dissolution obtenue au moyen de ce dernier réactif, on précipite l'arsenic à l'état de sulfure d'arsenic. — Dans la dissolution obtenue au moyen de l'hydrate de potasse, l'acide arsénique, après avoir été sursaturé par un acide, peut être précipité à l'état d'arséniat ammoniacomagnésien.

La quantité d'arsenic peut être déterminée encore plus exactement en dissolvant le fer dans l'eau régale, en réduisant au moyen de l'acide sulfureux dans la dissolution filtrée l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux et le sesquioxyde de fer à l'état de protoxyde de fer, en chassant ensuite l'acide sulfureux et en précipitant l'acide arsénieux à l'état de sulfure d'arsenic dans lequel la quantité d'arsenic peut être déterminée par la méthode décrite page 532.

On rencontre quelquefois le fer en combinaison avec le *molybdène*, notamment dans les fers non scorifiés (*Eisensauen*) de Mansfeld. La décomposition des fers de cette nature a déjà été expliquée page 495.

Si le fer carboné à analyser contient du *chrome*, il est possible de déterminer la quantité de ce dernier de la même manière que celle du phosphore. On dissout le fer dans l'acide nitrique et on évapore la dissolution jusqu'à siccité. En calcinant avec du carbonate de potasse la masse desséchée, il se forme du chromate de potasse qui se dissout dans l'eau, comme le phosphate de potasse. Lorsqu'on s'est assuré qu'il n'y a pas d'acide phosphorique dans la dissolution, on la neutralise par l'acide nitrique, puis on

précipite l'acide chromique au moyen du nitrate de protoxyde de mercure (page 506). S'il y a en même temps de l'acide phosphorique, cet acide serait également précipité par la dissolution de protoxyde de mercure. Dans ce cas, il vaut mieux précipiter d'abord l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, saturer la liqueur par l'acide nitrique et précipiter l'acide chromique au moyen d'une dissolution de nitrate de protoxyde de mercure, en ayant soin seulement de ne pas employer, pour opérer la précipitation de l'acide phosphorique, une dissolution de magnésie qui contienne une grande quantité de chlorure d'ammonium, parce qu'il pourrait alors se précipiter avec le chromate de protoxyde de mercure une très grande quantité de protochlorure de mercure. Comme on emploie ordinairement le sulfate de magnésie pour opérer la précipitation de l'acide phosphorique, le chromate de protoxyde de mercure peut également contenir du sulfate de protoxyde de mercure. Il vaudrait donc mieux employer une dissolution de nitrate de magnésie, parce qu'il se produirait ainsi un précipité exempt de protochlorure de mercure et de sulfate de protoxyde de mercure. — Il pourrait du reste être avantageux d'employer, pour opérer la séparation de l'acide phosphorique et de l'acide chromique, la méthode qui a été décrite avec détail, page 720.

Si le fer contenait du *vanadium*, ce métal peut être séparé de la manière qui a été décrite page 501.

La fonte peut encore contenir plusieurs métaux dont on retrouve les oxydes dans la dissolution résultant du traitement du fer par les acides. Il est important d'en reconnaître la présence ; mais il n'est pas facile d'en déterminer avec certitude la quantité, parce qu'elle est trop peu considérable. Après avoir déterminé les parties constituantes les plus importantes d'une fonte, le charbon, le silicium, le soufre et le phosphore, il faut donc dissoudre dans l'acide chlorhydrique une nouvelle quantité de cette fonte et transformer dans la dissolution le protoxyde de fer en sesquioxyde de fer, ou bien en ajoutant du chlorate de potasse et en chauffant, ou bien, pour pouvoir déterminer dans la dissolution des traces d'oxyde alcalin, en traitant par l'acide nitrique, ou bien en faisant passer du chlore gazeux ; le protochlorure de fer n'est cependant transformé ainsi que très lentement en sesquichlorure de fer, surtout lorsque la dissolution n'a pas été préalablement étendue d'une grande quantité d'eau. Après que le chlore libre a été chassé par l'action de la chaleur, on ajoute un excès de carbonate de baryte à la dissolution préalablement refroidie. Les bases faibles, et notamment l'alumine, l'acide titanique, ainsi que l'acide phosphorique, l'acide arsénique et l'acide sulfurique, sont ainsi précipitées avec le sesquioxyde de fer, tandis que le protoxyde de manganèse, l'oxyde de nickel, l'oxyde de cobalt, la magnésie, la chaux et les oxydes alcalins (dont les métaux peuvent être contenus en quantité excessivement petite dans le fer) restent dissous. Dans la dissolution filtrée, on sépare d'abord au moyen de l'acide sulfurique étendu la baryte dissoute, puis on détermine les autres bases fortes. Il faut cependant observer ici que la chaux qui est contenue

dans le fer sous forme de calcium et dont il est important de déterminer la quantité, est précisément difficile à déterminer à cause de la présence de la baryte. *Berzelius* prescrit d'employer, au lieu de carbonate de baryte, le carbonate de plomb; dans la liqueur filtrée le chlorure de plomb peut facilement être séparé des autres chlorures au moyen de l'alcool.

Lorsque le fer contient de l'aluminium, la présence de ce dernier est un peu difficile à reconnaître dans la grande quantité de sesquioxyde de fer; en effet, le fer ne contient que des traces d'aluminium. Si, pour déterminer l'acide phosphorique, on a fait fondre de la manière indiquée page 986 le sesquioxyde de fer avec un carbonate alcalin, l'alumine se trouve avec l'acide phosphorique dans la dissolution aqueuse de la masse, fondue. Après avoir séparé l'acide silicique, on ajoute du carbonate d'ammoniaque à la dissolution. L'alumine est ainsi précipitée, mais simultanément avec l'acide phosphorique lorsqu'il y en a. Pour reconnaître dans la grande quantité de fer une petite quantité d'acide titanique, la meilleure méthode est de faire fondre avec du bisulfate de potasse le précipité obtenu par l'action du carbonate de baryte, conformément à la méthode indiquée page 443 et de séparer par filtration le sulfate de baryte qui reste insoluble après le traitement de la masse fondue par l'eau.

Plusieurs parties constituantes étrangères qui existent en très petite quantité dans le fer, peuvent être retrouvées dans le résidu charbonneux qui est obtenu en dissolvant le fer au moyen du chlorure d'argent ou au moyen du bichlorure de cuivre. Lorsque le cuivre de ce dernier s'est séparé par l'action du fer et se trouve mélangé au charbon, à l'acide silicique et aux autres parties constituantes étrangères, on peut dissoudre de nouveau le cuivre en traitant par une dissolution neutre de sesquichlorure de fer et séparer du cuivre les parties constituantes étrangères. Si le résidu est alors mis en digestion avec une dissolution d'hydrate de potasse, le charbon qui était chimiquement combiné avec le fer, se dissout et il en est de même de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique et de l'acide silicique.

Séparation du carbone et des substances inorganiques fixes. — Analyse des cendres des substances organiques.

Les substances organiques contiennent des combinaisons inorganiques qui s'y trouvent du reste dans la plupart des cas en très petite quantité seulement. La substance organique, chauffée fortement au contact de l'air, se carbonise ordinairement, à moins qu'elle ne soit volatile; lorsqu'on continue à chauffer, le charbon s'oxyde et les substances inorganiques restent comme résidu et constituent la cendre.

Il est souvent d'une grande importance de déterminer exactement la quantité et la composition de ces substances inorganiques. Elles sont formées de combinaisons de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique, de l'acide silicique et de l'acide carbonique avec les oxydes alcalins (parmi lesquels il paraît être très rare qu'il ne se trouve pas de petites quantités

de lithine) avec la chaux, avec la magnésie (même avec la baryte) et avec les oxydes du fer et du manganèse, et en outre de combinaisons du chlore avec les métaux alcalins. Dans la cendre des plantes maritimes, on trouve de petites quantités d'iode; le fluor a été en outre observé dans la cendre de quelques plantes; mais on n'a trouvé jusqu'ici l'alumine que dans la cendre des lycopodiacées; cela présente de l'importance en ce que nous serions obligés de modifier essentiellement la marche que nous indiquerons plus loin pour l'analyse de la cendre des substances organiques si l'alumine était une partie constituante essentielle ou fréquente de leur cendre. On a rencontré en outre de très petites traces de bioxyde de cuivre dans la cendre de quelques plantes; mais on en a reconnu de plus grandes quantités dans le sang des écrevisses, et on a trouvé l'oxyde de zinc dans la cendre de végétaux qui ont poussé dans un sol contenant de la calamine. L'acide silicique y existe fréquemment. L'acide borique n'a pas été recherché dans la cendre des plantes, quoique sa présence y paraisse assez probable. L'acide carbonique ne se rencontre que rarement dans les substances organiques sous forme de combinaisons avec les bases; mais les bases s'y trouvent en partie sous forme de combinaisons avec les acides organiques qui sont transformés en carbonates par la combustion. L'acide sulfurique et surtout l'acide phosphorique existent presque toujours, sous forme de combinaisons avec les bases, tant dans les substances végétales que dans les substances animales; mais, dans quelques substances organiques, le soufre et le phosphore existent également sans être oxydés sous forme de combinaison avec le carbone, l'hydrogène, le nitrogène et l'oxygène. Lorsqu'on opère la combustion de ces substances organiques, le soufre et le phosphore pourraient se dégager en partie s'ils ne trouvaient pas de bases qui soient en état de retenir les acides qui se sont formés par l'oxydation de ces deux éléments. S'il n'en est pas ainsi, il est bon d'humecter avec la dissolution d'une base forte les substances organiques qui contiennent une quantité un peu considérable de soufre et de phosphore à l'état non oxydé et de dessécher le tout; lorsqu'on opère ensuite la combustion de la masse, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique restent dans la cendre.

La structure des substances organiques et le mode d'incinération exercent une influence essentielle sur la composition de la cendre. Si la structure est telle que la substance, après avoir été desséchée, puisse être brûlée facilement et ne contienne aucune trace ou du moins ne contienne pas des quantités considérables de sels inorganiques fusibles qui puissent fondre par l'action de la chaleur, envelopper les portions de charbon qui n'ont pas été brûlées et les préserver contre l'oxydation, l'incinération s'opère facilement. Elle s'effectue alors, même à une température qui n'est pas très élevée, en sorte que, si l'on n'élève pas inutilement la température extérieure, les sels inorganiques qui se volatilisent complètement à une température élevée lorsque l'air a complètement accès, comme les chlorures de potassium et de sodium, ne sont pas chassés. L'incinération est opérée alors dans un creuset de Hesse spacieux que l'on place oblique-

ment entre des charbons rouges ou mieux dans un moufle qui n'ait pas un trop petit périmètre. Par suite de la quantité prédominante des sels terreux qui n'entrent pas facilement en fusion, la cendre produite ne s'attache pas à la masse du creuset ou du moufle, en sorte qu'elle peut facilement être enlevée sans être souillée par des parcelles de la matière du creuset.

A cette catégorie appartiennent les herbes sèches ou la paille des plantes. Elles donnent souvent par l'incinération une cendre si légère, qu'une portion de cette cendre peut facilement être entraînée par un courant d'air. La paille de plusieurs espèces de graminées donne aussi une cendre qui est très légère et qui est surtout formée de silice. Mais, dans l'incinération des autres espèces de graminées, la silice enveloppe si bien le charbon de la substance organique que la combustion de ce charbon exige beaucoup de temps.

Toutes les substances organiques dont la cendre est riche en oxydes terreux, peuvent être incinérées bien plus facilement que celles dont la cendre est très riche en oxydes alcalins.

C'est ce qui se présente pour les semences des plantes et pour les matières animales, comme la viande, le sang, etc. Dans la combustion de ces substances organiques, il peut arriver, lorsqu'on n'a pas employé une température aussi basse que possible, que le charbon qui a échappé à la combustion, soit préservé contre toute combustion ultérieure par les sels alcalins qui entrent si facilement en fusion, et si ces derniers sont entrés en fusion, une action prolongée de la chaleur devient nécessaire pour opérer la combustion des dernières portions du charbon. Lorsqu'on élève fortement la température pour accélérer la combustion du charbon, la cendre peut même subir des modifications essentielles, et certaines de ses parties constituantes peuvent souvent se volatiliser entièrement.

On peut, dans l'incinération, opérer la combustion totale du charbon, en calcinant dans un courant d'oxygène la masse charbonnée, après l'avoir soumise à une calcination prolongée au contact de l'air. Cette combustion était opérée autrefois dans des tubes d'un verre peu fusible qui étaient placés dans une grille à analyse et qui étaient portés au rouge au moyen d'un feu de charbon, en faisant passer en même temps un courant de gaz oxygène sur la substance organique qui se trouvait dans le tube. Mais ce mode de combustion présente de grands inconvénients. Si l'on a employé une quantité tant soit peu considérable de substance organique, on obtient une quantité de masse charbonnée assez grande pour qu'une portion seulement de cette masse puisse être incinérée en une fois dans un tube de verre d'un diamètre même très grand. La combustion du charbon réussit assez bien ; mais, par l'action de la température élevée produite par la combustion du charbon dans le gaz oxygène, les sels alcalins, notamment les phosphates alcalins, fondent ou bien s'agrègent fortement avec le verre de manière à ne pas pouvoir en être facilement séparés. On a cherché à obvier à cet inconvénient en plaçant dans le tube de verre une lame mince de platine qui y forme une rigole dans laquelle on place la substance charbonnée. Mais, en présence du charbon, le platine est fortement attaqué

par les phosphates en fusion. Une lame d'argent ne peut pas supporter une température assez élevée sans se fondre, et si elle est placée à la surface de la lame de platine, les deux métaux s'allient ensemble.

La combustion de la masse charbonnée s'opère bien mieux dans un creuset de grès dans lequel on fait passer un courant de gaz oxygène. On se sert pour cela d'un appareil semblable à celui qui a été représenté dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 830). La combustion s'opère très bien, surtout lorsqu'on ne fait pas passer le gaz oxygène trop rapidement : en outre les creusets de grès ne sont pas fortement attaqués par les phosphates alcalins ; ils résistent bien mieux que les meilleurs creusets de porcelaine à l'action de ces combinaisons salines.

Mais, même en employant des creusets de grès, on se trouve toujours en présence de cet inconvénient capital que, dans la combustion de la masse carbonisée dans le gaz oxygène, il se produit une chaleur assez élevée pour que la composition de la cendre soit essentiellement modifiée.

Les graves inconvénients qui se présentent dans l'incinération d'une substance organique d'une combustion difficile, pour laquelle la substance doit être calcinée pendant longtemps au contact de l'air dans une atmosphère de gaz oxygène, sont les suivants : Par l'action d'une température trop élevée, les chlorures contenus dans la cendre peuvent se volatiliser en partie ou en totalité. Le chlorure de potassium est plus volatil que le chlorure de sodium ; mais un mélange des deux chlorures est plus volatil que le chlorure de potassium. En outre, l'acide carbonique peut être séparé des carbonates comme le carbonate de magnésie et le carbonate de chaux, surtout par l'action du charbon. Ces carbonates se produisent, ainsi que nous l'avons déjà observé précédemment, par la combustion des combinaisons salines des acides organiques ou des substances organiques qui se comportent comme des acides à l'égard des bases fortes. Les métaphosphates et les pyrophosphates peuvent du reste aussi déterminer à une température élevée la volatilisation d'une partie du chlore des chlorures alcalins à l'état d'acide chlorhydrique et la volatilisation d'une partie de l'acide sulfurique des sulfates, de telle sorte que, suivant le mode d'incinération, le chlore et l'acide sulfurique peuvent quelquefois manquer entièrement dans la cendre, bien qu'il y en eût une grande quantité dans la substance organique. Enfin, par l'action d'une température très élevée, comme celle qui est produite par le gaz oxygène, les phosphates alcalins (mais non les phosphates terreux) sont positivement volatilisés. Lorsque la combustion est opérée de la manière indiquée dans un creuset de grès dans lequel on fait passer un courant de gaz oxygène, on ne peut empêcher d'aucune manière que cette volatilisation ait lieu, et la quantité de phosphates alcalins qui se volatilise positivement ainsi sous forme de fumées blanches, n'est pas peu considérable. Si l'on fait passer trop lentement le courant de gaz dans le creuset et si la substance carbonisée est d'une combustion difficile, la combustion de cette substance n'a pas lieu ; si l'on fait passer plus rapidement le courant de gaz, l'oxydation s'opère avec un éclat très

vif; mais en même temps on observe qu'il se dégage du creuset des fumées blanches.

Si l'oxydation de la substance organique carbonisée est opérée dans un tube de verre, on peut obtenir de nouveau les parties constituantes qui se dégagent dans l'oxydation par un courant de gaz oxygène, en adaptant au tube de verre un tube à dégagement au moyen duquel on fait passer les produits d'oxydation dans l'eau qui les dissout.

Ces graves inconvénients que produit une incinération trop puissante, ne peuvent être évités qu'en employant pour cette incinération une température aussi basse que possible. Mais, pour quelques substances organiques, cette incinération ne peut être opérée qu'au bout d'un temps excessivement long. *Erdmann* a proposé d'employer, pour la combustion des substances organiques, un moufle fixé dans un fourneau. Le courant d'air qui est nécessaire à l'oxydation, circule dans le moufle par un tube convenablement disposé. La disposition proposée par *Erdmann* a été adoptée dans plusieurs laboratoires. *Strecker* la rejette parce que, dans certains cas, elle peut présenter des inconvénients. Il propose d'employer un moufle sans tube à air, et de maintenir en outre le moufle fermé par devant, mais non hermétiquement, au moyen d'un couvercle de terre. La circulation d'air suffit complètement à la combustion du charbon. On évite ainsi qu'il ne vienne se mélanger de la cendre provenant du combustible, et la combustion s'effectue à une température très peu élevée. L'incinération s'opère le mieux à 9 ou 10 centimètres de l'orifice antérieur. A une température rouge qui n'est pas visible au jour et à laquelle le chlorure de sodium et le pyrophosphate de soude ne fondent pas, douze heures suffisent, suivant *Strecker*, pour obtenir une quantité de cendre exempte de charbon suffisante pour l'analyse : on voit, dans ce cas, la substance organique carbonisée contenue dans une capsule de platine ou de porcelaine brûler avec un faible phénomène d'ignition. Il est évident que la masse chauffée jusqu'à la température d'inflammation du charbon doit continuer à brûler lorsqu'on remplace l'oxygène consommé et que la fusion de la cendre ne peut pas mettre obstacle au contact de l'oxygène. Mais cette température est celle du rouge naissant. Dans la combustion des substances organiques carbonisées par la calcination dans des vases ouverts, et par exemple dans une capsule de platine au-dessus d'une lampe, l'air refroidit tellement la surface, que la portion inférieure doit être chauffée bien plus fortement que dans le moufle dans lequel la chaleur agit de tous les côtés et l'air qui y pénètre possède déjà presque la même température. (Cet inconvénient que présente la combustion dans une capsule de platine, peut être positivement amoindri si l'on agit avec soin au moyen d'une spatule de platine.)

Dans cette méthode d'incinération, il ne se volatilise, suivant *Strecker*, aucune trace de chlorure alcalin.

Au lieu du moufle, on peut encore se servir de tubes de verre que l'on place, ainsi que nous l'avons déjà fait observer, dans une grille à analyse

dans laquelle ils doivent également être chauffés à une température peu élevée, à une température rouge sombre à peine visible, en faisant passer en même temps sur la matière un courant de gaz oxygène (ou même d'air atmosphérique) excessivement lent. Si l'on adapte au tube de verre un tube à dégagement dont l'extrémité plonge dans l'eau, les parties constituantes qui se volatilisent peuvent être recueillies et ne pas être perdues; cette eau est employée ultérieurement pour le traitement de la cendre. — Ce mode d'opérer est, à ce point de vue, préférable à l'emploi du moufle qui, d'autre part, présente cet avantage qu'on peut incinérer la substance dans une capsule de platine spacieuse et qu'elle ne se trouve en contact ni avec de l'argile, ni avec du verre.

Si l'incinération a été opérée avec les précautions convenables, la cendre présente la forme de la substance organique carbonisée.

Du reste l'incinération, dans le moufle aussi bien que dans un tube de verre, exige un temps excessivement long pour réussir. On peut cependant opérer dans un temps très court l'incinération complète d'une substance carbonisée à une température peu élevée, en la broyant en poudre fine et en la mélangeant avec de l'éponge de platine avant d'en opérer la combustion. Cette méthode présente de très nombreux avantages et mérite d'être décrite ici avec détail.

Dans ce procédé, les substances organiques sont d'abord carbonisées. Cette carbonisation a lieu, dans un creuset de terre pour de grandes quantités de matières ou bien pour des substances organiques qui prennent un volume considérable en se carbonisant, ou dans un creuset de platine lorsqu'on opère seulement sur un volume peu considérable de matière. Si, surtout, on doit reconnaître dans la cendre la proportion de silice qui s'y trouve, il faut, pour opérer la carbonisation, se servir seulement d'un creuset de platine : si, en effet, on employait un creuset de Hesse ou un creuset d'argile, il pourrait facilement se détacher des parcelles de la masse du creuset qui se mélangeraient avec la masse carbonisée, surtout lorsque la matière à carboniser est une substance animale qui fond à une température élevée.

Les substances animales liquides, comme le lait, la bile, le sang, etc., doivent être évaporées d'abord dans une capsule de porcelaine. Pour obtenir la proportion d'eau contenue dans ces substances, on en évapore au bain-marie un poids déterminé jusqu'à siccité et on chauffe à 100 degrés jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible d'observer aucune perte de poids. Le résidu de la dessiccation de quelques substances (et notamment des substances dites protéiques) forme d'abord une masse cartilagineuse, ainsi que cela se présente pour le blanc d'œuf et le sérum du sang, par exemple. Il est difficile de séparer de ces matières toute l'eau qu'elles contiennent. Il faut donc, pendant l'évaporation, chercher déjà à diviser la masse autant que possible : en effet, il n'est souvent pas possible de diviser dans le mortier la masse devenue cassante par la dessiccation, sans qu'il se produise une perte.

Dans la carbonisation de quelques substances animales, il se présente souvent un grand inconvénient, c'est que la masse se boursoufle fortement et passe par-dessus les bords du creuset. On ne doit, dans ce cas, introduire que de petites quantités de matière dans le creuset pour en opérer la carbonisation. Il est du reste plus convenable de chauffer d'abord dans une capsule de platine, en agitant continuellement, les substances qui fondent à une température élevée, jusqu'à ce qu'elles cessent entièrement d'être liquides et que la matière organique commence déjà à être partiellement décomposée. Le résidu dont la plus grande partie est carbonisée, est introduit alors dans un creuset de platine et peut même sans inconvénient être placé dans un creuset de terre; on recouvre le creuset de son couvercle et on le chauffe jusqu'au rouge sombre, dans le premier cas au moyen d'une lampe, dans le second au moyen d'un feu de charbon.

Dans la combustion de la plupart des substances végétales, et notamment des différentes espèces de semences et de pailles, ces précautions ne sont pas nécessaires, parce que ces substances ne fondent pas en se carbonisant et conservent dans la plupart des cas leur structure.

Pour déterminer la quantité d'eau que contiennent les substances végétales, on les expose également à une température de 100 degrés. On comprend parfaitement qu'il est nécessaire pour cela d'employer seulement une portion de la substance qui peut être alors incinérée sans inconvénient dans un creuset de terre et qui peut être détachée facilement du creuset après la carbonisation sans qu'une petite quantité de la substance reste adhérente aux parois du creuset et qu'il soit nécessaire de l'en détacher par frottement.

Avant de carboniser les substances végétales, et notamment les graines d'un petit volume, il faut en détacher avec beaucoup de soin les parcelles de sable qui peuvent y adhérer : en effet, pendant l'incinération, ces parcelles pourraient exercer une action décomposante sur les parties constituantes de la cendre.

Le nettoyage des graines présente souvent de grandes difficultés : en effet, l'enveloppe extérieure de la graine est quelquefois imprégnée de sable très fin ou d'argile. C'est ce qui a lieu notamment pour les graines de colza et pour les autres semences d'un très petit volume. Le moyen par lequel on réussit le mieux à en séparer le sable ou l'argile consiste à verser sur les graines placées dans un verre une quantité d'eau distillée qui ne soit pas trop grande, à bien agiter pendant quelques instants avec une baguette de verre et à verser le tout sur un tamis à trous un peu larges qui laisse passer le sable fin, mais retient les graines. On doit répéter encore plusieurs fois cette opération, en ayant soin cependant de ne pas laisser les graines longtemps en contact avec l'eau, parce que, sans cette précaution, l'eau pourrait en enlever les sels solubles. On met les graines sur une toile de lin avec laquelle on les frotte, ce qui détache le sable fin qui peut encore y adhérer. La graine ainsi nettoyée est presque complètement exempte de tout mélange de substances étrangères.

Par l'opération que nous venons de décrire, on peut se convaincre de la quantité excessivement grande de sable et d'argile qui souille les grains et qui se dépose au fond de l'eau sous la forme d'une couche épaisse. Si l'on omet d'opérer ce nettoyage, on trouve souvent dans l'analyse de la cendre des quantités de silice et quelquefois même d'alumine si grandes que les résultats obtenus sont tout à fait sans valeur. La grande différence dans la quantité de silice qui a été trouvée dans quelques substances organiques, peut être attribuée du moins en partie à cette circonstance. Lorsque l'alumine a été indiquée par quelques chimistes dans la cendre des plantes, il paraît probable que cela vient souvent aussi de ce que ces plantes étaient souillées d'argile. Si, en dissolvant une cendre dans les acides, il reste un résidu considérable de sable, on peut admettre avec certitude que les résultats obtenus ne méritent aucune confiance.

Pour l'analyse des cendres des substances végétales, une quantité s'élevant à 100 grammes suffit généralement, et quelquefois même cette quantité est déjà plus forte qu'il n'est nécessaire. Dans quelques cas seulement, il est bon d'avoir à sa disposition des quantités plus grandes de cendres, pour pouvoir déterminer certaines parties constituantes dans des quantités différentes de cendres.

Dans l'analyse des substances animales, il faut cependant dans presque tous les cas employer une quantité beaucoup plus grande de matière (en effet, leur proportion d'eau s'élève fréquemment à 60 et 90 pour 100), si l'on veut obtenir une quantité de cendres suffisante pour qu'il soit possible d'en opérer l'analyse.

Après sa carbonisation, on broie avec soin la matière en poudre fine dans un mortier de porcelaine et on mélange intimement la poudre avec 20 ou 30 grammes d'éponge de platine. Cette quantité est plus que suffisante, et si l'on ne peut pas disposer de quantités de platine aussi considérables, on peut en employer beaucoup moins : cependant la combustion de la masse carbonisée s'opère bien plus facilement et bien plus rapidement lorsqu'elle est mélangée avec une quantité très grande de platine. On met ensuite le mélange dans une petite capsule de platine bien mince ou mieux sur un grand couvercle de platine concave d'environ 6 à 7 centimètres de diamètre et on chauffe le tout au-dessus d'une lampe. Au bout de peu de temps, avant que le mélange soit arrivé à la température rouge, les particules de charbon commencent à devenir incandescentes et la surface du mélange de couleur noire se recouvre d'une couche grise. En agitant avec soin au moyen d'une petite spatule de platine, on renouvelle les surfaces et on accélère la combustion. Tant que la masse contient une certaine quantité de charbon qui n'a pas été brûlé, il se produit une incandescence ; mais lorsque le charbon est complètement brûlé, toute incandescence de la masse cesse de se manifester, même lorsqu'on la chauffe plus fortement. Comme la combustion de tout le mélange ne peut pas être opérée en une fois, on en met successivement dans la capsule ou sur le couvercle de platine des quantités qui ne soient pas trop grandes.

La combustion d'une substance organique carbonisée avec l'aide de l'éponge de platine, dure de deux à trois heures lorsqu'on a employé environ 100 grammes de substance, tandis que sa combustion par toute autre méthode dure bien plus longtemps et présente bien plus de difficulté. La méthode indiquée exige bien une quantité considérable de platine, mais il ne s'en perd pas.

La cendre obtenue d'une manière quelconque est introduite dans un creuset de platine et chauffée au bain d'air à une température de 120 degrés, jusqu'à ce que son poids ne se modifie plus. On la fait bouillir avec de l'eau et on lave avec de l'eau chaude le résidu insoluble ; le lavage est souvent terminé en peu de temps. La liqueur filtrée contient toutes les parties de la cendre qui sont solubles dans l'eau, et en outre une très petite quantité de phosphates terreux qui est dissoute en même temps par l'eau. Lorsque la cendre, ainsi que cela se présente dans la carbonisation du bois ou des herbes, contient, outre le carbonate de chaux, du carbonate alcalin, le premier perd une certaine portion de son acide carbonique. Par l'ébullition de la masse carbonisée avec l'eau, une petite partie du carbonate alcalin est alors transformée en hydrate alcalin ; mais, malgré cela, il reste encore de la chaux libre qui se dissout lentement dans l'eau de lavage, mais dont une partie se sépare de nouveau peu à peu à l'état de carbonate de chaux lorsque l'eau de lavage se mélange avec la liqueur filtrée en premier lieu qui contient beaucoup de carbonate alcalin. On évite complètement cet inconvénient en versant sur la cendre une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque et en desséchant le tout à une température peu élevée. Le résidu insoluble contient les carbonates et les phosphates terreux, et aussi une certaine quantité d'oxydes alcalins. La présence de ces derniers provient de ce que, par l'action de la chaleur, les pyrophosphates et les métaphosphates terreux ont chassé l'acide carbonique des carbonates alcalins produits et ont formé des combinaisons doubles de phosphates terreux et de phosphates alcalins qui sont insolubles dans l'eau. — Dans quelques cas, surtout dans l'analyse des différentes espèces de paille, la dissolution aqueuse contient, outre la chaux et la magnésie, une plus ou moins grande quantité d'acide silicique. Une partie de la chaux et de la magnésie se trouve dans la dissolution à l'état pur, lorsque, par l'action d'une température trop élevée, elles ont perdu leur acide carbonique.

Les carbonates alcalins peuvent avoir perdu une partie de leur acide carbonique tant par l'action du charbon que par l'action des pyrophosphates et des métaphosphates. La détermination de l'acide carbonique contenu dans la cendre n'a donc pas une grande valeur, surtout lorsque cette cendre n'a pas été traitée par le carbonate d'ammoniaque ; en effet, la quantité plus ou moins grande d'acide carbonique trouvé peut provenir de différentes circonstances. Si l'on n'a pas trouvé d'acide carbonique dans une cendre, mais si, en examinant après l'analyse les résultats obtenus, on trouve l'acide phosphorique en combinaison avec les bases sous forme

de phosphates tribasiques, on peut admettre avec certitude qu'il existait de l'acide carbonique, du moins dans la masse faiblement carbonisée : en effet, les phosphates alcalins tribasiques, et surtout le phosphate de magnésie tribasique, ne peuvent pas exister dans une substance organique, parce qu'ils se transforment avec beaucoup de facilité en phosphates hydratés et en carbonates.

Il serait bien désirable de s'accorder sur le point de savoir si, dans les analyses de cendre, on doit indiquer ou non l'acide carbonique trouvé, afin d'obtenir des résultats qui soient plus comparables.

On évapore jusqu'à siccité l'infusion aqueuse obtenue; on calcine faiblement la masse desséchée et on en détermine le poids. Pour déterminer l'acide carbonique dans une cendre qui n'a pas été traitée par le carbonate d'ammoniaque, on doit, avant d'évaporer, faire passer du gaz acide carbonique dans la dissolution pour remplacer l'acide carbonique qui a été chassé pendant l'incinération.

L'infusion aqueuse que l'on obtient en traitant par l'eau la cendre provenant de la combustion des substances très riches en nitrogène, peut contenir une très petite quantité de cyanures et même de cyanates alcalins. Mais, par l'évaporation de l'infusion aqueuse jusqu'à siccité, ces traces de cyanures et de cyanates sont décomposées, et le résidu desséché, après avoir été faiblement calciné, contient par suite des carbonates alcalins.

Si le poids du résidu desséché s'élève à quelques grammes, on peut, pour déterminer certaines parties constituantes, employer différentes quantités de ce résidu, et, pour obtenir un contrôle de l'analyse, déterminer dans tous les cas l'acide carbonique. Mais si le poids du résidu desséché est peu considérable, on détermine toutes les parties constituantes au moyen d'une seule et même quantité.

Comme les cendres des substances organiques, tant végétales qu'animales, contiennent presque toujours les mêmes parties constituantes, on peut indiquer pour leur analyse une marche générale. Si l'on n'a pas besoin de tenir compte des traces d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc, n des traces d'acide borique, de brome, d'iode et de fluor qui sont rencontrées seulement dans quelques plantes, la marche à suivre la plus convenable dans cette analyse est la suivante : Après avoir dissous la masse dans l'eau, on y détermine l'acide carbonique en la sursaturant par l'acide nitrique étendu dans un appareil convenablement disposé, semblable à celui que nous indiquerons plus loin (lorsqu'il sera question du dosage de l'ACIDE CARBONIQUE). Si, pendant cette sursaturation, il se sépare de l'acide silicique, on le recueille sur un filtre et on sépare dans la dissolution filtrée le chlore au moyen du nitrate d'argent. Le précipité de chlorure d'argent est quelquefois blanc d'abord; mais si on le laisse reposer pendant quelque temps, il devient souvent jaunâtre, brunâtre et même noir, surtout lorsque la combustion a été opérée sans adjonction d'éponge de platine. Cela provient d'une petite quantité d'hyposulfite alcalin qu'une calcination à une température rouge insuffisante n'a pas transformé en sulfate alcalin. Ce

phénomène se présente souvent dans l'analyse des cendres de bois qui contiennent des quantités considérables de sulfates alcalins. Il n'existe pas ou il n'existe que rarement des hyposulfites alcalins lorsque la combustion a été opérée avec l'adjonction d'éponge de platine, parce que tout l'hyposulfite alcalin est alors transformé en sulfate alcalin par la calcination, (même en présence d'une grande quantité de carbonate alcalin), sans qu'il se produise aucune perte de soufre.

On sépare ensuite l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique et on évapore à une faible chaleur jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine qui est placée au-dessus d'un bain-marie. Après avoir humecté le résidu de la dessiccation avec de l'acide chlorhydrique et avoir ajouté de l'eau, on filtre pour séparer l'acide silicique qui s'est déposé.

La liqueur, filtrée et séparée de l'acide silicique, est sursaturée par l'ammoniaque. On obtient ainsi, dans la plupart des cas, un précipité de phosphates terreux qui n'est pas très considérable : il est recueilli sur un filtre et lavé avec de l'eau ammoniacale, parce que, sans cela, il se redissoudrait en partie dans l'eau. On le calcine : on retranche son poids de celui de l'extrait obtenu par l'évaporation de l'infusion aqueuse jusqu'à siccité et on le conserve pour l'ajouter à la liqueur obtenue en traitant par l'acide nitrique le résidu insoluble dans l'eau.

La liqueur qui a été séparée par filtration du précipité produit par l'ammoniaque, est additionnée d'un peu d'acide oxalique qui produit seulement dans quelques cas un léger trouble d'oxalate de chaux provenant du sulfate de chaux dissous dans l'infusion aqueuse. C'est seulement dans les analyses des différentes espèces de paille que l'on rencontre du sulfate de chaux dans l'infusion aqueuse : dans l'analyse des semences et des substances animales, il ne se produit dans l'infusion aqueuse aucun trouble par l'action de l'acide oxalique.

La liqueur, filtrée et séparée ainsi de l'oxalate de chaux, est additionnée de chlorure de baryum, qui détermine une précipitation de sulfate, de phosphate et même d'un peu d'oxalate de baryte. On recueille le précipité sur un filtre et on en opère le lavage. S'il contient de l'oxalate de baryte, il n'est pas possible de le laver complètement, parce que ce sel est soluble. On traite le précipité par l'acide chlorhydrique étendu qui laisse le sulfate de baryte insoluble. On en détermine le poids et on en déduit celui de l'acide sulfurique. Dans la liqueur filtrée, on sépare la baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu ; on sursature par l'ammoniaque et on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniacomagnésien.

Dans la liqueur dont l'acide sulfurique et l'acide phosphorique ont été séparés au moyen du chlorure de baryum, on ajoute du carbonate d'ammoniaque additionné d'une petite quantité d'ammoniaque libre pour séparer la baryte de l'excès de chlorure de baryum. On évapore jusqu'à siccité la liqueur filtrée et on chasse par la calcination les sels ammoniacaux. Le résidu calciné contient les oxydes alcalins à l'état de chlorures. On détermine leur poids et on sépare la potasse et la soude par les méthodes connues.

Très fréquemment, il n'existe pas d'acide phosphorique dans l'infusion aqueuse de la cendre. C'est ce qui se présente notamment dans l'infusion aqueuse de la cendre des herbes, de la paille des différentes espèces de grains et des différentes espèces de bois (il n'existe donc pas d'acide phosphorique dans la potasse du commerce). La marche qui doit être suivie dans leur analyse est, par suite, plus simple. Il ne se produit dans ce cas, par l'action de l'ammoniaque sur la liqueur dont on a séparé l'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, aucun précipité, bien qu'il y existe un peu de chaux à l'état de sulfate de chaux. On sature (en ayant soin de ne pas sursaturer) par l'ammoniaque ; on précipite la chaux au moyen de l'acide oxalique et on ajoute à la liqueur faiblement acide du chlorure de baryum qui détermine seulement une précipitation de sulfate de baryte. Après avoir séparé l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfurique, on détermine ensuite les oxydes alcalins.

La masse épuisée par l'eau est traitée par l'acide nitrique étendu. On la chauffe à plusieurs reprises avec cet acide ; on recueille le résidu sur un filtre et on le lave avec de l'eau chaude à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide nitrique. La dissolution contient des combinaisons de l'acide phosphorique avec la chaux, la magnésie et le sesquioxyde de fer (et même quelquefois avec de très légères traces de baryte), du nitrate de potasse et du nitrate de soude (provenant des sels terreux qui contiennent des oxydes alcalins), du nitrate de chaux et du nitrate de magnésie. On rencontre surtout ces deux derniers dans l'analyse des différentes espèces de paille, et ils existent dans la cendre à l'état de carbonates (ou si la calcination a été intense, sous forme d'oxydes terreux purs). La dissolution ne contient jamais d'acide sulfurique ni de chlore.

Si la substance organique contient du manganèse, ce manganèse se retrouve dans la cendre à l'état d'oxyde manganoso-manganique qui ne se dissout pas dans l'acide nitrique même par l'ébullition. On ajoute, dans ce cas, une très petite quantité de sucre blanc à la masse épuisée par l'eau et on fait bouillir le tout avec de l'acide nitrique. Le manganèse se dissout alors dans l'acide sous forme de protoxyde.

On évapore la dissolution nitrique au bain-marie jusqu'à siccité. Si, après la dissolution dans l'eau contenant de l'acide nitrique, il se sépare de l'acide silicique, on le détermine. On traite la dissolution filtrée par le mercure métallique, pour séparer l'acide phosphorique des bases par la méthode décrite page 709. Lorsque la dissolution nitrique contient du protoxyde de manganèse, une partie du manganèse passe par l'évaporation avec le mercure à un degré supérieur d'oxydation et reste comme résidu à l'état de peroxyde de manganèse ou à l'état de sesquioxyde lorsqu'on traite par l'eau la masse évaporée, tandis qu'une autre portion du manganèse se dissout dans l'eau à l'état de nitrate de protoxyde de manganèse. On obtient alors le manganèse comme le fer à deux états. La partie du manganèse qui reste avec le sesquioxyde de fer à l'état insoluble dans le phosphate de protoxyde de mercure sous la forme d'un degré supérieur

d'oxydation, reste insoluble simultanément avec le sesquioxyde de fer lorsqu'on fait fondre ultérieurement avec le carbonate de soude et lorsqu'on traite par l'eau la masse fondue, et elle est exempte d'acide phosphorique (page 726).

Dans quelques cas, les phosphates terreux peuvent aussi être précipités par l'ammoniaque dans la dissolution nitrique; le précipité dissous dans l'acide nitrique est ensuite décomposé par le mercure métallique. Dans les analyses des cendres de paille, cela est même plus convenable : en effet, la quantité de phosphates terreux qui s'y trouve est peu considérable, et les bases se rencontrent surtout dans la dissolution à l'état de nitrates.

Il peut quelquefois exister dans la dissolution nitrique des traces de baryte. On pourrait les séparer en ajoutant à la dissolution étendue une goutte d'acide sulfurique étendu. Mais comme la baryte, bien qu'elle existe dans la cendre de quelques végétaux, s'y trouve en excessivement petite quantité, on n'obtiendrait de cette manière, même dans le cas le plus favorable, qu'un résultat très douteux. Pour rechercher la baryte dans une cendre de plante et en déterminer la quantité, on doit traiter par le carbonate d'ammoniaque une quantité très considérable de la cendre, afin de rendre aux oxydes terreux contenus dans la cendre tout l'acide carbonique qui a été chassé par la calcination à une température trop élevée. (Il est tout à fait inutile d'opérer dans ce but la combustion avec l'adjonction du platine.) On fait bouillir à plusieurs reprises la cendre avec des quantités considérables d'eau et on lave jusqu'à ce qu'il ne soit plus possible de découvrir dans l'eau de lavage aucune trace d'acide sulfurique. Ce lavage complet est absolument indispensable. Le résidu ainsi lavé est alors traité par l'acide chlorhydrique et la dissolution filtrée est additionnée d'une dissolution de sulfate de chaux. Lorsqu'il y a de la baryte, c'est seulement par un contact prolongé que les traces de cette base qui se trouvaient dans la cendre, se séparent à l'état de sulfate de baryte.

Lorsque la cendre contient de l'alumine, il faut sursaturer par l'ammoniaque la dissolution nitrique; on ajoute ensuite de l'acide acétique et on fait bouillir. L'alumine est ainsi précipitée avec le sesquioxyde de fer sous forme de combinaison avec l'acide phosphorique. Après avoir lavé le précipité, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide tartrique, et, après avoir sursaturé par l'ammoniaque, on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Dans la dissolution filtrée, on précipite au moyen du sulfure d'ammonium le sesquioxyde de fer à l'état de sulfure de fer; on évapore jusqu'à siccité, on calcine le résidu desséché et on y détermine l'alumine par la méthode indiquée page 730.

Lorsque, au lieu de traiter par l'acide nitrique la masse épuisée par l'eau, on la traite par l'acide chlorhydrique, l'emploi de ce dernier acide présente quelques inconvénients : en effet, lorsqu'on veut séparer l'acide phosphorique des bases au moyen du mercure métallique, on doit ajouter de l'acide nitrique, et la présence de l'acide chlorhydrique exerce une

influence fâcheuse, parce qu'il se forme une grande quantité de protochlorure de mercure qui recouvre le mercure métallique et rend la décomposition très difficile.

La cendre, épuisée successivement par l'eau et par l'acide nitrique, ne contient plus que de l'acide silicique et la quantité de platine qui a été employée pour la combustion. On chauffe dans une capsule de platine avec une dissolution d'hydrate de potasse, on filtre et on lave avec de l'eau chaude. En traitant de la manière décrite page 841 la dissolution alcaline, préalablement sursaturée par l'acide chlorhydrique, on obtient l'acide silicique.

Si, pour opérer la combustion, on a employé du platine, le platine qui reste après le traitement par l'eau, par l'acide nitrique et par la dissolution de potasse, doit être desséché à 120 degrés jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. La différence entre le poids actuel et le poids que présentait la masse après la combustion du charbon, représente le poids de la cendre, moins la quantité d'acide carbonique.

Si l'on a préalablement purifié avec soin les substances organiques, et particulièrement les substances végétales, le platine qui reste comme résidu après l'analyse, est pur : sans cette précaution, il contiendrait du sable et de l'argile. La séparation mécanique de ces substances et des substances organiques doit être prise en sérieuse considération, parce qu'on obtient ainsi le platine à l'état pur et on n'est pas forcé de le dissoudre, ce qui présente un peu d'inconvénient lorsqu'on a employé de grandes quantités de ce métal.

Nous ne nous sommes pas occupés du cas où il pourrait se trouver dans la cendre de quelques végétaux des combinaisons silicatées qui ne sont pas décomposées par les acides. Mais ce cas ne paraît pas se présenter, même dans l'analyse de la cendre de quelques graminées et de quelques espèces d'*Equisetum*.

On peut employer au moins vingt fois le même platine et même presque autant de fois qu'on le veut. Il diminue bien peu à peu de volume ; mais il conserve la faculté d'accélérer la combustion du charbon. Cependant, lorsqu'il a été employé un très grand nombre de fois, il finit par être nécessaire de le redissoudre, parce qu'il deviendrait si dense que, si on l'employait ultérieurement, il n'accélérerait plus la combustion du charbon.

Le platine est précipité de la dissolution au moyen du chlorure d'ammonium et transformé de nouveau en éponge de platine par le procédé connu.

Quelques modifications peuvent être apportées à la marche que nous venons d'indiquer pour l'analyse des cendres, mais on doit bien les étudier avant de les employer.

On pourrait par exemple, lorsqu'on ne veut pas déterminer l'acide carbonique, épuiser, immédiatement après l'oxydation du charbon, le platine au moyen de l'acide nitrique, ce qui simplifierait beaucoup l'analyse. Mais il n'est possible d'opérer ainsi que lorsqu'il n'y a pas de chlorure

dans la cendre, ce qui est excessivement rare. Lorsqu'il y a des chlorures, l'acide nitrique dissout un peu de platine dont la séparation présente un certain degré de difficultés.

Les liqueurs résultant du traitement par l'eau et du traitement par l'acide nitrique pourraient aussi être réunies ensemble, ce qui rendrait également l'analyse beaucoup plus simple. Mais cette modification du mode d'opérer ne doit pas être employée. Lorsqu'il s'est séparé de l'acide silicique, il faut d'abord filtrer les liqueurs réunies. On sépare le chlore au moyen du nitrate d'argent, puis l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, et enfin l'acide silicique par évaporation. On doit ensuite précipiter l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum et l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfurique. Mais lorsqu'on précipite alors les phosphates terreux par l'ammoniaque, la liqueur filtrée contient différentes parties constituantes, suivant la nature de la substance organique qui était soumise à l'analyse. Dans l'analyse des différentes espèces de pailles, la liqueur peut encore contenir de la chaux, de la magnésie, de la potasse et de la soude, et en outre du chlorure d'ammonium, du nitrate et du sulfate d'ammoniaque. Dans l'analyse des autres substances organiques, on ne trouve dans cette liqueur ni chaux ni magnésie, mais on trouve des phosphates alcalins. Lorsqu'il y a de la chaux, elle devrait être précipitée par l'acide oxalique; mais on devrait alors évaporer la liqueur jusqu'à siccité pour chasser les sels ammoniacaux. En présence du chlorure d'ammonium et du nitrate d'ammoniaque, cette évaporation ne peut être opérée que dans une capsule de porcelaine (en effet une capsule de platine serait fortement attaquée) et comme la volatilisation du sulfate d'ammoniaque présente surtout de grandes difficultés, cette modification, bien qu'elle simplifie la méthode, ne doit pas être recommandée.

Dans l'incinération des substances organiques, il faut encore tenir compte d'une remarque essentielle. On a déjà observé que, par l'action des pyrophosphates et des métaphosphates alcalins, non-seulement l'acide carbonique des carbonates peut être chassé, mais que le chlore des chlorures peut aussi être volatilisé à l'état d'acide chlorhydrique. Or s'il est inutile de tenir compte de la volatilisation de l'acide carbonique, la détermination exacte du chlore contenu dans la cendre présente au contraire une grande importance. Si l'infusion aqueuse de la cendre contient une quantité seulement un peu considérable de carbonates alcalins, il ne se produit, en présence des phosphates et des chlorures aucune perte de chlore : en effet, la production des phosphates ordinaires s'effectue plutôt aux dépens des carbonates qu'aux dépens des chlorures. Mais si l'infusion aqueuse ne contient pas de carbonates, on doit conseiller de traiter la matière organique, avant sa carbonisation, par la dissolution d'un poids déterminé de carbonate de soude, de dessécher le tout et de retrancher de la quantité de soude trouvée dans l'analyse la quantité contenue dans le sel employé. La dessiccation et la carbonisation de la

substance organique ne doivent être opérées que dans un creuset de platine.

Pour éviter la perte de chlore qui se produit dans l'incinération, il faut, d'après *Staedeler*, carboniser les végétaux dans un creuset de platine, réduire le charbon en poudre, humecter cette poudre avec de l'eau, exposer le tout à l'air pendant quelque temps, afin de transformer en sulfates les sulfures qui peuvent s'y trouver, et faire digérer la poudre de charbon avec de l'acide acétique. On ajoute alors de l'eau; on filtre et on lave le résidu avec de l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule ne réagisse plus que faiblement sur le papier de tournesol. Le charbon est ainsi séparé complètement ou presque complètement des chlorures; ce charbon encore humide est introduit dans un creuset de platine et incinéré aussi bien que possible par l'action prolongée d'une température rouge : on ajoute encore quelques gouttes d'acide nitrique, on adapte le couvercle sur le creuset et on calcine de nouveau afin d'oxyder les dernières traces de charbon. — Dans la dissolution filtrée, le chlore est précipité au moyen du nitrate d'argent, l'excès d'oxyde d'argent est séparé au moyen de l'acide chlorhydrique et l'opération est continuée conformément à ce qui a été indiqué page 1000.

Pour prévenir la perte de chlore provenant de la présence des phosphates, *Strecker* conseille de mélanger la substance organique avec de l'hydrate de baryte. Cela présente en effet de grands avantages. Mais, lorsqu'il y a en même temps de la chaux, la séparation d'une grande quantité de sulfate de baryte présente des inconvénients si sérieux que l'emploi d'un poids déterminé de carbonate de soude doit être préféré.

Strecker emploie encore l'hydrate de baryte, afin d'être sûr d'obtenir dans la cendre à l'état d'acide phosphorique et à l'état d'acide sulfurique la totalité du phosphore et du soufre qui ne se trouvaient pas dans la substance à l'état oxydé; ce résultat peut du reste être obtenu également en employant le carbonate de soude.

L'addition d'une certaine quantité d'oxyde alcalin est surtout nécessaire lorsque la substance organique contient des quantités considérables de phosphore ou même de combinaisons sulfurées, comme cela se présente dans quelques combinaisons protéiques, notamment dans le blanc d'œuf. Si on n'ajoute pas, avant la carbonisation, une certaine quantité d'oxyde alcalin à la substance, l'infusion aqueuse de la substance carbonisée laisse dégager du gaz hydrogène sulfuré à la saturation au moyen d'un acide.

On employait souvent autrefois d'autres méthodes pour déterminer les substances inorganiques contenues dans les substances organiques. On en opérât d'abord la carbonisation; on réduisait en poudre fine la masse carbonisée; on l'épuisait par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique, et on traitait par le chlorure de platine le charbon épuisé par ces dissolvants. Dans ce but, après l'avoir desséchée dans une capsule de porcelaine ou mieux dans une capsule de platine spacieuse, la masse carbonisée était humectée avec une dissolution concentrée de chlorure de platine; on chauffait

d'abord légèrement pour dégager l'humidité, puis plus fortement de manière à porter la substance au rouge faible. Il se dégagait du chlore et il s'opérait une combustion très lente de la substance qui pouvait être accélérée beaucoup en agitant avec soin. Lorsque, en continuant à chauffer, la masse ne présente plus d'incandescence, et lorsque, cependant, elle paraît encore noire, elle doit être humectée de nouveau avec la dissolution de platine. Plus le résidu est pauvre en charbon, plus la combustion progresse facilement. Si la dissolution de platine était concentrée, il est en général suffisant d'humecter et de chauffer à deux reprises pour opérer la combustion de la totalité du charbon. Le résidu obtenu est d'un gris de cendre pur. On doit, avant de le traiter par l'acide chlorhydrique, le chauffer dans un courant de gaz hydrogène pour pouvoir décomposer complètement les combinaisons doubles des chlorures alcalins et du chlorure de platine, ce qui, lorsqu'on opère sur de grandes quantités, ne peut être effectué que difficilement par la simple calcination dans l'air atmosphérique. Après ce traitement, on épuise la cendre d'abord par l'acide chlorhydrique, et enfin par une dissolution d'hydrate de potasse pour dissoudre l'acide silicique.

Cette méthode ne doit du reste pas être employée dans tous les cas, non-seulement parce qu'elle est plus longue et plus compliquée que la méthode décrite antérieurement, mais aussi parce qu'elle ne permet pas de déterminer exactement le chlore. En effet, l'eau ne peut pas enlever complètement les chlorures alcalins à la substance organique carbonisée. Bien que, au moyen du traitement ultérieur par l'acide chlorhydrique et par le chlorure de platine, on obtienne la quantité exacte des oxydes alcalins, il n'est donc pas possible d'éviter une perte de chlore qui, toutefois, n'est pas considérable. L'expérience a du reste fait voir que, en faisant abstraction de l'inexactitude qui a été commise dans la détermination du chlore, on obtient des résultats très exacts.

Le chlorure de platine, dont l'emploi a été proposé par *Fleitmann*, agit de la même manière que l'éponge de platine. Par l'interposition du platine infusible à un état de très grande division, on empêche que les sels fusibles contenus dans la matière organique carbonisée n'enveloppent le charbon et ne le préservent contre la combustion, ce qui est la raison principale de la difficulté de l'oxydation du charbon. Mais en outre le platine très divisé possède notoirement au plus haut degré la propriété de condenser les gaz entre ses pores, ce qui facilite et accélère la combustion du charbon.

En ce qui concerne la première propriété du charbon, *Wackenroder* avait déjà fait observer depuis longtemps que ce sont les sels inorganiques à base alcaline qui sont fusibles et qui rendent la combustion de quelques substances organiques très difficile, et il avait proposé de mélanger avec du carbonate de baryte, pour faciliter leur combustion, les substances organiques qui sont pauvres en oxydes terreux.—Au lieu de carbonate de baryte, *Slater* emploie le peroxyde de baryum qui favorise en même temps la combustion du charbon. La combustion devient également beaucoup plus facile

par le mélange de la substance carbonisée avec la baryte. Mais on a déjà observé qu'il devient difficile de séparer, dans le cours ultérieur de l'analyse, la baryte à l'état de sulfate de baryte, lorsqu'il se trouve en même temps beaucoup de chaux parmi les parties constituantes inorganiques : on doit donc préférer l'emploi de l'éponge de platine.

Grüger a proposé d'employer, au lieu du platine ou de la baryte, le sesquioxyde de fer dont l'oxygène favorise la combustion; en agitant, on détermine la réoxydation continue du fer réduit.

DOSAGE DE L'OXYDE DE CARBONE.

On effectue la détermination de l'oxyde de carbone gazeux en le mélangeant avec le gaz oxygène et en faisant brûler le mélange pour le transformer en gaz acide carbonique : du volume ou du poids de ce dernier gaz, on déduit la quantité de gaz oxyde de carbone. Après avoir mesuré exactement le volume de l'oxyde de carbone dans un tube gradué dans lequel il soit possible de produire la combustion au moyen de l'étincelle électrique, on y ajoute un volume d'oxygène égal à un peu plus de la moitié de celui de l'oxyde de carbone et on fait passer l'étincelle électrique à travers le mélange. Si le gaz oxyde de carbone était pur, un volume de gaz oxyde de carbone donne un volume de gaz acide carbonique. Pour obtenir la quantité exacte du gaz acide carbonique produit, on détermine d'abord le volume du gaz après la détonation : on fixe ensuite à un fil mince de platine une petite boule d'hydrate de potasse qui a été préalablement humectée et on l'introduit dans le gaz à travers le mercure. L'acide carbonique est ainsi absorbé et son volume est déterminé d'après la diminution de volume du mélange gazeux. Si le gaz oxyde de carbone était mélangé de gaz acide carbonique, on fait absorber d'abord ce dernier par l'hydrate de potasse.

Le gaz oxyde de carbone peut du reste également, comme *F. Leblanc* l'a trouvé le premier, être absorbé par une dissolution concentrée de protochlorure de cuivre et être séparé au moins ainsi du gaz acide carbonique, du gaz nitrogène, du gaz hydrogène et du gaz hydrogène carboné. On détermine d'abord l'acide carbonique au moyen de l'hydrate de potasse, puis l'oxyde de carbone au moyen d'une dissolution concentrée de protochlorure de cuivre dont on imprègne une boule de papier mâché que l'on introduit dans le tube gradué. Les vapeurs d'acide chlorhydrique provenant du protochlorure acide de cuivre sont séparées au moyen d'une boule d'hydrate de potasse. S'il y a de l'oxygène, on le fait absorber par le pyrogallate de potasse avant d'employer le protochlorure de cuivre (*Bunsen.*)

On a prétendu que, lorsqu'on fait passer le gaz oxyde de carbone à travers une dissolution de protochlorure de cuivre, il est absorbé avec la même rapidité que le gaz acide carbonique par une dissolution d'hydrate de potasse. Mais cela ne paraît pas être, et il n'est pas possible de faire

passer dans une dissolution de protochlorure de cuivre le gaz oxyde de carbone qui se dégage des oxalates et des formiates par l'action de l'acide sulfurique concentré, de manière qu'il soit absorbé complètement et que, par l'augmentation du poids, il soit possible d'en déterminer la quantité.

DOSAGE DES ACIDES DU CARBONE.

Si on laisse de côté l'acide oxalique et l'acide carbonique, on doit déterminer de préférence dans leurs combinaisons la quantité des autres acides du carbone en les oxydant au moyen de l'oxyde de cuivre ou bien au moyen du gaz oxygène de la manière qui sera décrite plus loin dans le dernier chapitre, lorsqu'il sera question de l'analyse des substances organiques et en les transformant ainsi en acide carbonique dont on détermine le poids.

DOSAGE DE L'ACIDE OXALIQUE.

Dosage de l'acide oxalique à l'état d'oxalate de chaux.

Pour déterminer sa quantité, on précipite ordinairement l'acide oxalique des dissolutions de ses combinaisons solubles à l'état d'oxalate de chaux. Lorsque la dissolution est acide, on la sature exactement par l'ammoniaque et on l'étend d'eau. On y ajoute ensuite la dissolution d'un sel neutre de chaux, en choisissant de préférence une dissolution de chlorure de calcium ou d'acétate de chaux qui sont les sels les plus convenables à employer dans la plupart des cas : l'oxalate de chaux qui se produit, doit être lavé avec soin. Même lorsqu'on ajoute immédiatement de l'acétate de chaux ou même du chlorure de calcium à la dissolution de l'acide oxalique, la totalité de l'acide oxalique est précipitée ; mais il faut, pour cela, que les dissolutions soient étendues, surtout lorsqu'on a employé le chlorure de calcium pour opérer la précipitation ; en outre, un temps plus long est nécessaire pour que la totalité de l'oxalate de chaux se soit séparée. Il est donc plus convenable de saturer l'acide oxalique par l'ammoniaque avant d'y ajouter le sel de chaux, ou mieux de l'amener presque jusqu'à saturation.

Du poids de l'oxalate de chaux, on pourrait bien déduire celui de l'acide oxalique ; mais comme il est très difficile de chasser complètement par l'action de la chaleur l'eau de l'oxalate de chaux, puisqu'elle ne s'en sépare qu'à une température supérieure à 100 degrés, et comme en outre la détermination de l'eau qu'il contient, présente de l'incertitude, il est bon de transformer par la calcination l'oxalate de chaux en carbonate de chaux ou mieux en chaux pure et de déduire du poids obtenu celui de l'acide oxalique. La transformation de l'oxalate de chaux en carbonate de chaux et en chaux pure s'opère de la manière qui a été indiquée page 33. Lorsqu'on n'a pas à sa disposition un petit chalumeau à gaz, on peut encore

transformer l'oxalate de chaux calciné en sulfate de chaux dont on déduit par le calcul la quantité d'acide oxalique. Dans la précipitation de l'oxalate de chaux, il faut avoir soin que la liqueur ne contienne pas d'ammoniaque libre, et, s'il y en a, on doit, ou bien éviter autant que possible le contact de l'air ou bien chasser l'excès d'ammoniaque par l'action de la chaleur ; s'il y avait de l'ammoniaque libre, on ne serait pas sûr que, par une exposition prolongée à l'air, il ne se précipiterait pas, avec l'oxalate de chaux, du carbonate de chaux.

En général, la chaux peut être déterminée et précipitée plus exactement au moyen de l'acide oxalique que l'acide oxalique au moyen de la dissolution d'un sel de chaux. On peut bien éviter que l'oxalate de chaux précipité soit souillé de carbonate de chaux : mais il est difficile de séparer, même par des lavages avec de l'eau chaude, la petite quantité de sel de chaux précipitant que peut retenir l'oxalate de chaux précipité par un excès de sel de chaux, spécialement lorsqu'on a employé le chlorure de calcium pour opérer la précipitation.

La détermination de l'acide oxalique dans les oxalates solubles dans l'eau peut être opérée comme celle de l'acide oxalique libre. Si l'oxalate dont on veut faire l'analyse, est un oxalate neutre soluble, on le dissout dans l'eau et on opère la précipitation au moyen de la dissolution d'un sel neutre de chaux. Si l'oxalate est un oxalate acide, on sature d'abord exactement la dissolution par l'ammoniaque ou bien on l'amène presque jusqu'à saturation. On opère de même lorsque l'acide oxalique se trouve dans une dissolution qui contient de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique libres.

On peut aussi précipiter l'acide oxalique dans des dissolutions acides en ajoutant de l'acétate de soude, puis du chlorure de calcium ou du nitrate de chaux à la dissolution. L'oxalate de chaux est si peu soluble dans l'acide acétique libre qu'on se sert très fréquemment de cette méthode de détermination de l'acide oxalique, spécialement pour le séparer des autres acides qui forment avec la chaux des combinaisons solubles dans l'acide acétique. On laisse reposer le tout pendant quelque temps avant de recueillir sur un filtre l'oxalate de chaux. — Les résultats obtenus de cette manière sont satisfaisants lorsqu'on étend le tout d'une grande quantité d'eau et lorsque la quantité d'acide acétique n'est pas trop considérable. Si l'on n'observe pas ces précautions, il reste toujours en dissolution dans la liqueur une petite quantité d'oxalate de chaux qui est précipitée par la sursaturation de la liqueur au moyen de l'ammoniaque. Dans des analyses très exactes, on ne se sert pas de cette méthode, parce que l'acide oxalique peut être déterminé très exactement par d'autres méthodes (et notamment au moyen d'une dissolution de sesquichlorure d'or).

L'acide oxalique n'est pas complètement précipité par la dissolution d'un sel de chaux à l'état d'oxalate de chaux lorsque la dissolution contient des bases faibles, comme le sesquioxyde de fer, le sesquioxyde de chrome

ou l'alumine dont les oxalates forment avec l'oxalate de chaux des combinaisons solubles. Si ces oxydes se trouvent dans une dissolution dans laquelle on veut précipiter l'acide oxalique à l'état d'oxalate de chaux, leur séparation préalable doit être opérée au moyen de l'ammoniaque.

Dosage de l'acide oxalique à l'état d'oxalate d'argent ou d'oxalate de protoxyde de mercure.

L'acide oxalique pourrait aussi être précipité complètement de ses dissolutions au moyen de dissolutions de nitrate d'argent et de nitrate de protoxyde de mercure, ce qui permettrait d'en opérer la détermination. Les combinaisons de l'acide oxalique avec l'oxyde d'argent et surtout avec le protoxyde de mercure sont entièrement insolubles dans l'eau et même dans les dissolutions de plusieurs sels.

Dosage de l'acide oxalique au moyen d'une dissolution de sesquichlorure d'or.

Comme l'acide oxalique réduit l'or d'une dissolution de sesquichlorure d'or, en se transformant en acide carbonique (ANALYSE QUALITATIVE, page 689), cette propriété peut être utilisée pour obtenir une méthode très exacte qui permette de déterminer la quantité d'acide oxalique contenue dans une dissolution ou dans un oxalate solide. La dissolution d'or dont la réduction est ainsi opérée, doit être, ou bien une dissolution de sesquichlorure d'or qui soit complètement exempte d'acide nitrique, ou bien une dissolution de chlorure double d'or et de sodium ou de chlorure double d'or et d'ammonium : ces derniers sels ne doivent du reste pas contenir un excès de chlorure alcalin.

La réduction de l'or de la dissolution de sesquichlorure d'or au moyen de l'acide oxalique s'opère facilement et rapidement, même à la température ordinaire. Cependant si la dissolution contient de l'acide chlorhydrique libre ou bien une quantité considérable de chlorure alcalin, il peut arriver que, même par une ébullition prolongée, aucune trace de l'or contenu dans la dissolution ne soit réduite; la réduction n'a ordinairement lieu dans ce cas que lorsqu'on étend le tout d'une grande quantité d'eau : mais, même lorsqu'il en est ainsi, la réduction de l'or ne s'effectue complètement que par une ébullition prolongée. L'affinité du sesquichlorure d'or pour l'acide chlorhydrique et pour les chlorures alcalins rend difficile la réduction de l'or au moyen de l'acide oxalique. L'acide sulfurique et l'acide phosphorique n'exercent pas une action analogue à celle de l'acide chlorhydrique : en effet, même lorsque la dissolution contient des quantités assez considérables de ces acides, la réduction de l'or au moyen de l'acide oxalique s'opère facilement, surtout avec l'aide de l'ébullition.

Pour déterminer au moyen d'une dissolution de sesquichlorure d'or l'acide oxalique dans des combinaisons qui sont entièrement insolubles ou très peu solubles dans l'eau, on les dissout dans l'acide chlorhydrique. Par les motifs qui viennent d'être indiqués, il faut éviter autant

que possible d'employer un excès inutile de cet acide. La dissolution est étendue d'une très grande quantité d'eau et additionnée d'un excès de dissolution d'or; on fait bouillir le tout pendant quelque temps, de préférence dans un ballon spacieux (qui a été nettoyé au moyen d'une dissolution de potasse pure, afin d'en séparer toute trace même invisible de matière grasse), et on laisse reposer pendant quelque temps dans un endroit chaud, en ayant soin cependant que le ballon ne soit pas exposé à la lumière solaire qui pourrait également réduire une petite quantité d'or. Par une ébullition prolongée, l'or réduit se réunit ordinairement en un agglomérat qui peut être facilement enlevé du ballon et lavé. Dans les dissolutions étendues, il se dépose cependant en partie sur les parois du vase. Après l'avoir calciné, on détermine son poids. Un atome d'acide oxalique correspond à $\frac{2}{3}$ d'atome d'or réduit. Pour être plus sûr de l'exactitude du résultat, on laisse reposer pendant quelque temps dans un endroit chaud la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'or réduit, en la préservant avec soin contre la poussière, afin de voir s'il se sépare encore une petite quantité d'or, ce qui n'a presque généralement pas lieu. Le résultat obtenu est très exact et la méthode qui consiste à déterminer l'acide oxalique au moyen d'une dissolution d'or, est sans contredit une des meilleures qui puisse être employée.

Dans la nombreuse série des acides organiques, il n'existe aucun acide contenant du carbone dont le carbone soit aussi facilement oxydé et transformé en acide carbonique que le carbone de l'acide oxalique est transformé en acide carbonique au moyen d'une dissolution d'or. La dissolution d'or ne peut donc être employée pour l'analyse d'aucun autre acide contenant du carbone.

Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi de l'or réduit, on peut déterminer les bases qui étaient combinées avec l'acide oxalique. L'excès d'or doit d'abord être séparé, ou bien au moyen du gaz hydrogène sulfuré, ou mieux au moyen de l'acide oxalique. Si la combinaison de l'acide oxalique que l'on doit analyser, contient un oxyde alcalin, il faut, pour opérer la décomposition de l'acide oxalique, se servir seulement d'une dissolution de sesquichlorure d'or ou d'une dissolution de chlorure double d'or et d'ammonium.

Dosage de l'acide oxalique dans les oxalates par calcination.

Comme les oxalates neutres de potasse et de soude, ainsi que les oxalates neutres de baryte, de strontiane et même de chaux, sont transformés en carbonates neutres par la calcination, la quantité d'acide oxalique peut y être déterminée très facilement en calcinant un poids déterminé de l'oxalate et en déterminant le poids du carbonate produit, ce qui permet de calculer facilement la quantité de l'acide oxalique et même celle de l'eau de cristallisation. L'oxalate de chaux calciné doit encore, avant d'être pesé, être traité par le carbonate d'ammoniaque, conformément à ce qui a été ob-

servé page 33. On a également indiqué précédemment (page 32) que, en calcinant l'oxalate de chaux d'abord à une température aussi peu élevée que possible et seulement ensuite à une température plus élevée, le carbonate de chaux peut être obtenu entièrement exempt de tout mélange de charbon. — Au lieu de traiter le carbonate de chaux par une dissolution de carbonate d'ammoniaque, on peut aussi, après avoir calciné d'abord l'oxalate de chaux à une température peu élevée et l'avoir transformé ainsi en carbonate de chaux, le calciner plus fortement et le transformer ainsi en chaux pure (page 33).

Dans d'autres oxalates qui contiennent des bases faibles, la quantité d'acide oxalique peut être retrouvée par la perte que subissent ces oxalates lorsqu'ils sont calcinés fortement au contact de l'air. Si la base n'est pas réductible par l'oxyde de carbone, la totalité de la base reste comme résidu après la calcination, et la perte du poids donne la somme de l'acide oxalique et de l'eau. Mais si la base peut être réduite par l'oxyde de carbone à l'état métallique, le métal de la base reste comme résidu après la calcination à l'abri du contact de l'air : si la calcination a été opérée au contact de l'air, le résidu est un mélange de métal et d'oxyde. En pareil cas, il faut, après la calcination, oxyder le résidu au moyen de l'acide nitrique, évaporer jusqu'à siccité et peser : il reste alors de l'oxyde pur.

Dosage de l'acide oxalique dans ses combinaisons salines au moyen du borax.

La quantité de la base peut aussi dans les oxalates être déterminée autrement que par la calcination seule. On fait fondre l'oxalate avec du borax fondu, ainsi que *Schaffgotsch* l'a indiqué le premier. Le borax répond complètement à toutes les exigences. Il est tout à fait fixe, et comme il n'est que peu hygroscopique, son poids peut être déterminé avec exactitude : en outre, il décompose facilement les oxalates par fusion et ne détermine aucun soubresaut à cause de sa viscosité.

L'opération doit être conduite comme il suit. On fait fondre dans un creuset de platine, au-dessus d'une lampe, 2 à 7 grammes de borax pur fondu, et on en détermine exactement le poids après le refroidissement. L'oxalate est alors projeté en morceaux ou en poudre à la surface du verre de borax; on pèse de nouveau et on fait fondre le borax en élevant avec précaution la température jusqu'à ce que la masse soit restée en fusion tranquille pendant environ un quart d'heure. La pesée du creuset refroidi donne la quantité de base fixe qui était combinée avec l'acide oxalique : la somme de la quantité d'acide oxalique et de la quantité d'eau est obtenue par la perte. Par une nouvelle fusion, le poids reste dans presque tous les cas sans modification.

Cette méthode peut surtout être employée avec avantage dans l'analyse des combinaisons de l'acide oxalique avec les bases qui perdent difficilement ou ne perdent même pas à une température élevée l'acide carbo-

nique avec lequel elles sont combinées, comme les combinaisons des oxydes alcalino-terreux et des oxydes alcalins. Pour ces combinaisons, la fusion avec le verre de borax donne des résultats plus exacts que la simple calcination. Les oxalates dont les bases sont réduites partiellement ou entièrement par l'oxyde de carbone, et qui devraient être traitées par l'acide nitrique après la calcination, peuvent être analysées plus facilement par la fusion avec le verre de borax, parce qu'il ne s'opère aucune réduction de la base.

Dosage de l'acide oxalique au moyen du peroxyde de manganèse et au moyen du chromate de potasse.

Dans sa dissolution aqueuse, aussi bien que dans une combinaison avec les bases, l'acide oxalique peut être transformé en acide carbonique par le peroxyde de manganèse, ainsi que par le chromate neutre ou le bichromate de potasse avec l'aide de l'acide sulfurique étendu, et cette propriété peut être utilisée pour déterminer la quantité du peroxyde de manganèse et de l'acide chromique, ainsi qu'on l'a déjà fait remarquer précédemment (pages 115 et 507). On peut donc, réciproquement, déterminer la quantité de l'acide oxalique, en se servant dans ce but de ces substances.

Cette expérience ne doit pas être effectuée dans l'appareil représenté page 115, à moins que l'on ne veuille précisément déterminer l'acide oxalique dans un sel neutre. En effet, on ne doit pas introduire dans le ballon A de l'acide oxalique libre ou un oxalate acide avec du peroxyde de manganèse ou du chromate de potasse et de l'eau, peser tout l'appareil et opérer la transformation de l'acide oxalique en acide carbonique en faisant arriver de l'acide sulfurique concentré provenant de B. Même avant la pesée, il commence à se produire un dégagement d'acide carbonique par l'action de l'acide oxalique libre sur les substances oxydantes. Il vaut mieux se servir, pour cette expérience, de l'appareil qui sera représenté plus loin (figure 25, page 1026), et qui est employé avec avantage pour la détermination de l'acide carbonique. On y introduit l'oxalate à l'état solide avec un excès de peroxyde de manganèse ou de bichromate de potasse à l'état solide et on remplit la partie supérieure de l'appareil avec de l'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide sulfurique concentré étendu de 4 parties d'eau). Après avoir pesé l'appareil, on fait couler l'acide sulfurique étendu sur le mélange. Le dégagement d'acide carbonique commence très rapidement, surtout lorsqu'on emploie le chromate de potasse; mais, pour que la décomposition soit complète, il est nécessaire de chauffer un peu la partie inférieure de l'appareil. Lorsque la décomposition est complète, on laisse refroidir le tout, et, après le refroidissement, on remplace dans l'appareil l'acide carbonique par l'air atmosphérique, puis on pèse l'appareil. La perte de poids consiste en acide carbonique. Deux atomes d'acide carbonique correspondent à un atome d'acide oxalique. — Mais plusieurs expériences ont démontré qu'on n'obtient pas de cette manière des résultats

exacts, probablement parce que, en même temps que le gaz acide carbonique, il se dégage un peu de gaz oxygène, ce qui vient de ce qu'il est nécessaire de maintenir pendant longtemps l'appareil exposé à l'action de la chaleur, pour que l'oxydation de l'acide oxalique soit complète.

L'hypermanganate de potasse peut être employé pour déterminer par méthode volumétrique l'acide oxalique tant à l'état libre qu'à l'état de combinaison. On détermine la quantité d'hypermanganate de potasse qui a été ajoutée à la dissolution de l'acide oxalique ou de l'oxalate et qui a été consommée. La dissolution d'hypermanganate de potasse doit être préalablement étendue d'une grande quantité d'eau et rendue fortement acide au moyen de l'acide sulfurique étendu. Mais le point où l'acide oxalique est transformé en acide carbonique et où la dissolution d'hypermanganate de potasse cesse d'être décolorée, n'est pas aussi précis que cela se présente dans les autres méthodes volumétriques analogues.

Dosage de l'acide oxalique dans les oxalates insolubles ou peu solubles par leur décomposition au moyen des carbonates alcalins.

Dans les oxalates insolubles ou peu solubles dans l'eau, la quantité d'acide oxalique qui s'y trouve peut être déterminée, en le séparant de la base. Cette séparation est effectuée, dans la plupart des cas, en faisant bouillir pendant un temps suffisant l'oxalate avec une dissolution de carbonate de potasse ou de soude. La décomposition s'opère plus facilement avec le carbonate de potasse qu'avec le carbonate de soude, à cause du peu de solubilité de l'oxalate de soude. Lorsque la base forme avec l'acide carbonique une combinaison insoluble, ou lorsque, surtout, elle est précipitée par les carbonates alcalins, elle reste insoluble, tandis que l'acide oxalique se combine avec l'oxyde alcalin et se dissout. Après avoir fait bouillir le tout, ou laisse la partie insoluble se déposer; on décante la liqueur claire et on la remplace par une nouvelle quantité de dissolution de carbonate alcalin avec laquelle on fait bouillir de nouveau la partie insoluble. C'est seulement de cette manière que la décomposition complète de quelques oxalates insolubles, et notamment celle de l'oxalate de chaux, peut être effectuée. En effet, par l'ébullition avec une dissolution de carbonate alcalin, l'oxalate de chaux ne peut pas être décomposé lorsque la dissolution contient une certaine quantité d'oxalate alcalin. Lorsque, par suite, ce fait s'est produit à un certain degré, on doit séparer la dissolution et faire bouillir le résidu avec une nouvelle quantité de carbonate alcalin. — On sature ou même on sursature légèrement par l'acide acétique la dissolution d'oxalate alcalin qui a été préalablement filtrée et on précipite l'acide oxalique au moyen de la dissolution d'un sel de chaux.

Dosage de l'acide oxalique par la combustion avec l'oxyde de cuivre.

On peut, aussi bien dans la combinaison de l'acide oxalique avec l'eau que dans les combinaisons de cet acide avec la plupart des bases inorganiques, déterminer sa quantité de différentes autres manières.

L'acide oxalique peut notamment être analysé comme les matières organiques en général et transformé complètement en acide carbonique par l'oxydation au moyen du bioxyde de cuivre à une température élevée. Cette méthode sera décrite avec détail dans le LIX^e chapitre de cet ouvrage (lorsqu'il sera question du dosage de l'HYDROGÈNE) : nous ne nous y arrêterons donc pas ici. Nous observerons toutefois que, par sa combustion, l'acide oxalique ne donne que de l'acide carbonique dont on détermine la quantité. Si, par l'analyse, on obtient en même temps de l'eau, cette eau provient de l'eau de cristallisation qui était contenue dans le sel à analyser. Si l'oxalate est mélangé avec des sels inorganiques qui ne sont pas modifiés, à une température élevée, par le bioxyde de cuivre ou par un courant de gaz oxygène, la quantité de l'acide oxalique peut être déduite très exactement par cette méthode de la quantité d'acide carbonique obtenue. On doit seulement observer ici que la présence des oxydes alcalins fixes et des oxydes alcalino-terreux exerce une influence fâcheuse, parce que l'acide carbonique n'en est pas séparé, même en présence d'une grande quantité de bioxyde de cuivre.

Dosage de l'acide oxalique au moyen de l'acide sulfurique.

Dans tous les oxalates, l'acide oxalique est décomposé en volumes égaux d'acide carbonique et de gaz oxyde de carbone (ANALYSE QUALITATIVE, page 684), lorsqu'on fait chauffer ces oxalates avec un excès d'acide sulfurique concentré. Cette propriété de l'acide oxalique peut également être utilisée pour opérer la détermination quantitative de cet acide. On peut se servir d'un appareil semblable à celui qui est représenté page 115. Dans le ballon A, on place l'oxalate qui doit être analysé et qui a été préalablement réduit en poudre, et on met en B de l'acide sulfurique concentré dont la quantité ne doit pas être trop faible. Après avoir taré l'appareil, on fait passer, par aspiration, de l'acide sulfurique dans le ballon A. Pour que le dégagement de gaz commence à se manifester, il faut chauffer légèrement avec précaution le ballon B : lorsque le dégagement de gaz a cessé et que le gaz contenu dans l'appareil a été remplacé par l'air atmosphérique, on détermine par la perte de poids la quantité d'acide oxalique anhydre. Au lieu d'employer l'appareil indiqué, on peut se servir d'un appareil semblable à celui qui est employé pour la détermination de l'acide carbonique et qui sera décrit plus loin.— Cette opération est moins compliquée que celle qui consiste à déduire du mélange gazeux obtenu le poids du gaz acide carbonique, en le faisant absorber par l'hydrate de

potasse. Il existe cependant un cas dans lequel il pourrait être avantageux de déduire l'oxyde de carbone du gaz obtenu. En effet, lorsqu'un oxalate est mélangé avec des carbonates, on doit décomposer le mélange en le faisant chauffer avec de l'acide sulfurique concentré : on recueille sur le mercure dans un tube gradué les gaz qui se dégagent ; on fait absorber le gaz acide carbonique au moyen de l'hydrate de potasse, puis on détermine le volume du gaz oxyde de carbone qui n'a pas été absorbé : on peut ensuite facilement en déduire la quantité d'acide oxalique contenue dans la substance à analyser. Mais, même dans ce cas, cette méthode de détermination de l'acide oxalique est plus compliquée que celle qui consiste à déterminer la quantité de l'acide oxalique au moyen d'une dissolution d'or, et elle ne peut pas donner des résultats aussi exacts.

SÉPARATION DE L'ACIDE OXALIQUE.

Séparation de l'acide oxalique et de l'acide phosphorique.

L'acide oxalique peut se trouver mélangé non-seulement avec des carbonates, mais aussi avec des phosphates, comme dans le guano.

Si les oxalates et les phosphates qui se trouvent ensemble dans une même substance, sont solubles dans l'eau, et sont, par conséquent, en combinaison avec des oxydes alcalins, on ajoute immédiatement à leur dissolution un excès d'une dissolution de chlorure d'or et on chauffe le tout. De la quantité de l'or réduit, on déduit la quantité d'acide oxalique. Dans la liqueur filtrée et séparée de l'or réduit, on sépare au moyen de l'acide oxalique l'or qui s'y trouve encore en dissolution, puis on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien au moyen d'une dissolution de sulfate de magnésie qui a été additionnée de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque libre. Le résultat qui est obtenu ainsi, est très exact et la présence de l'acide oxalique est sans inconvénient pour la précipitation de la magnésie. Après avoir séparé de la liqueur filtrée la magnésie au moyen de l'hydrate de baryte, on peut encore déterminer les oxydes alcalins.

Si les oxalates et les phosphates sont insolubles dans l'eau, on les dissout dans l'acide chlorhydrique et on emploie cette dissolution chlorhydrique : mais il faut éviter d'ajouter un excès inutile de cet acide. Après l'addition de la dissolution d'or, on doit ajouter encore une très grande quantité d'eau et faire bouillir : de la quantité d'or réduit, on déduit la quantité de l'acide oxalique. Dans la liqueur filtrée, on peut très bien séparer l'excès d'or au moyen du gaz hydrogène sulfuré, mais cette séparation ne peut être opérée qu'à la température ordinaire ; dans une dissolution chaude, il se formerait de petites quantités d'acide sulfurique. Les bases sont ensuite séparées de l'acide phosphorique par les méthodes indiquées précédemment.

Si l'acide oxalique et l'acide phosphorique sont en combinaison avec la chaux, on dissout la combinaison dans l'acide chlorhydrique en évitant d'ajouter un excès d'acide. L'acide oxalique est ensuite déterminé au moyen d'une dissolution de sesquichlorure d'or et l'excès de chlorure d'or est séparé au moyen du gaz hydrogène sulfuré. Après avoir chassé par l'action de la chaleur l'hydrogène sulfuré, on détermine la précipitation du phosphate de chaux $3\text{CaO} + \text{Ph}^2\text{O}^5$ en sursaturant par l'ammoniaque : on chauffe pour chasser l'ammoniaque libre, afin qu'il ne se forme pas de carbonate de chaux, et on lave le précipité d'abord avec de l'eau pure, puis avec de l'eau ammoniacale (page 740). Dans la liqueur filtrée, la chaux est précipitée au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. S'il y a des oxydes alcalins, ils sont déterminés après la séparation de l'oxalate de chaux. — Toutefois ce mode de détermination de l'acide phosphorique ne peut pas être employé lorsqu'on se trouve en présence de la magnésie (page 742).

Les mêmes méthodes que nous avons indiquées pour la séparation de l'acide oxalique et de l'acide phosphorique, peuvent être appliquées à la séparation de l'acide oxalique et d'autres acides qui n'exercent pas une action réductrice sur la dissolution d'or.

La méthode qui consiste à séparer l'acide oxalique de l'acide phosphorique au moyen d'une dissolution de sesquichlorure d'or, donne des résultats très exacts. On peut cependant déterminer ces deux acides d'une manière suffisamment précise par un autre procédé.

Lorsque l'acide oxalique et l'acide phosphorique se trouvent dans une dissolution à l'état de combinaison avec un oxyde alcalin, on ajoute de l'acide acétique à cette dissolution et on traite le tout par la dissolution d'un sel de chaux. Si la dissolution a été étendue d'une quantité d'eau suffisante, l'oxalate de chaux est seul précipité. A la liqueur filtrée et séparée ainsi du précipité, on ajoute de l'ammoniaque (et une plus grande quantité de sel de chaux), et on détermine ainsi une précipitation de phosphate de chaux qui doit être lavé avec de l'eau ammoniacale (page 740). — Si la dissolution est fortement acide et doit cette acidité à la présence d'une forte proportion d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique ou d'un autre acide énergétique, on la sature par l'ammoniaque et on opère comme précédemment.

Si les deux acides sont à l'état de combinaison avec la chaux, on dissout la combinaison dans une quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique aussi petite que possible et on ajoute une quantité suffisante d'acétate de soude. Il ne se précipite ainsi que de l'oxalate de chaux. La sursaturation au moyen de l'ammoniaque peut alors déterminer la précipitation du phosphate de chaux $3\text{CaO} + \text{Ph}^2\text{O}^5$ (qui doit être lavé avec de l'eau ammoniacale), s'il existe une quantité suffisante de chaux. On opère, suivant la quantité de chaux existante, de la manière qui a été indiquée page 740. — On peut aussi, après la séparation de l'oxalate de chaux, précipiter au moyen de l'acide oxalique ou mieux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque, à l'état d'oxalate de chaux, la chaux qui est en combinaison

avec l'acide phosphorique et qui est restée dissoute, et séparer ensuite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Si l'acide oxalique et l'acide phosphorique dont on veut effectuer la séparation, sont en combinaison avec la chaux, ou si on a précipité en même temps les deux acides à l'état de sels de chaux, il est possible de déterminer les quantités respectives des deux acides dans ce mélange en le calcinant, après l'avoir desséché et en avoir déterminé le poids, ce qui détermine la transformation de l'oxalate de chaux en carbonate de chaux, et en dissolvant dans l'acide nitrique ou dans l'acide chlorhydrique le résidu de la calcination. Après avoir chassé l'acide carbonique par l'action de la chaleur, on sursature la dissolution par l'ammoniaque qui précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate de chaux $3\text{CaO} + \text{Ph}^2\text{O}^5$. Lorsque le phosphate de chaux était à l'état de $3\text{CaO} + \text{Ph}^2\text{O}^5$, il se précipite par une addition d'oxalate d'ammoniaque à la dissolution filtrée une quantité d'oxalate de chaux égale à celle qui existait dans le mélange à analyser.

Lorsque l'acide oxalique et l'acide phosphorique sont combinés avec des bases avec lesquelles ils forment des combinaisons insolubles dans l'eau, les acides peuvent souvent être séparés des bases en faisant bouillir la combinaison avec une dissolution de carbonate alcalin. Il est bon d'observer ici que, lorsque les deux acides sont en combinaison avec la chaux et lorsqu'on n'a pas négligé les précautions indiquées page 1013, l'acide oxalique peut se combiner avec l'oxyde alcalin, ce qui n'a pas lieu pour l'acide phosphorique.

DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE.

Dosage de l'acide carbonique gazeux.

La détermination de l'acide carbonique peut être opérée de différentes manières. Si l'acide carbonique se trouve à l'état gazeux, mélangé à d'autres gaz et si on veut en déterminer le volume, on mesure exactement le volume du mélange dans un tube gradué sur le mercure ; on fixe à l'extrémité d'un fil de clavecine recuit ou d'un fil de platine fin une petite boule d'hydrate de potasse qui a été préalablement humectée et on l'introduit au travers du mercure dans le tube. L'acide carbonique est absorbé lentement par la potasse : si, au bout de vingt-quatre heures, il ne s'opère plus d'absorption, on retire du tube le fil avec la boule de potasse et on détermine exactement le volume du gaz qui n'a pas été absorbé. Du volume du gaz absorbé, on déduit son poids par le calcul en se conformant aux prescriptions qui seront données à la fin de ce volume.

Si, au contraire, le gaz acide carbonique se trouve sur le mercure dans une grande cloche de verre qui ne soit pas graduée, on détermine le poids du gaz et non le volume, ce qui donne un résultat plus exact, surtout lorsque la quantité d'acide carbonique qui doit être déterminée, est considérable ; cela tient à ce que le gaz acide carbonique, comme tous les gaz

coercibles, ne suit pas exactement la loi de *Mariotte*. Pour opérer la détermination du poids, on introduit un peu d'hydrate de potasse dans un petit tube de verre : on entoure ce petit tube avec une peau de gant, et, après l'avoir pesé exactement et l'avoir fixé à un fil de clavecin recuit ou à un fil de platine, on l'introduit dans la cloche au travers du mercure. L'acide carbonique est absorbé lentement. Lorsque, au bout de quelque temps, l'absorption a cessé, on retire de la cloche le petit tube avec le fil ; on en sépare les globules de mercure qui y adhèrent et on le pèse. L'augmentation de poids donne la quantité d'acide carbonique absorbé. Dans cette expérience, on ne doit pas employer l'hydrate de potasse fondu, parce qu'il ne peut pas absorber le gaz acide carbonique sec. On doit l'humecter avec de l'eau dont il ne faut cependant pas ajouter une trop grande quantité, afin que, par l'addition de cette grande quantité d'eau, il se forme un hydrate (*ANALYSE QUALITATIVE*, page 684). — On comprend que, pour qu'il soit possible d'employer cette méthode, il ne faut pas que le gaz acide carbonique soit mélangé avec des gaz qui soient absorbés par l'hydrate de potasse.

Dosage de l'acide carbonique par la calcination de ses combinaisons.

Lorsque la substance qui contient l'acide carbonique est solide, la manière dont l'acide carbonique doit y être déterminé dépend ordinairement de ce que l'acide carbonique peut être séparé plus ou moins facilement par la calcination, de la base avec laquelle il est combiné. La plupart des combinaisons de l'acide carbonique sont d'une nature telle qu'elles peuvent perdre complètement leur acide carbonique par la calcination au-dessus d'une lampe. On peut donc déterminer très exactement la quantité d'acide carbonique par la perte de poids qu'elles subissent par la calcination, pourvu qu'il ne s'y trouve pas, en même temps que l'acide carbonique, d'autres substances volatiles. Dans les combinaisons de l'acide carbonique et des oxydes métalliques proprement dits, ainsi que dans les combinaisons de l'acide carbonique et de la magnésie, la quantité de l'acide carbonique peut être déterminée de cette manière : l'oxyde métallique ou la magnésie restent alors à l'état pur. Lorsque l'oxyde métallique est très facilement réductible, comme cela se présente pour l'oxyde de plomb, l'oxyde de cadmium, etc., par exemple, la calcination doit être opérée dans un petit creuset de porcelaine : s'il n'en est pas ainsi, on emploie un creuset de platine.

Les combinaisons de l'acide carbonique avec les oxydes alcalins et les oxydes alcalino-terreux ne perdent pas leur acide carbonique par la calcination dans un courant d'air sec : toutefois le carbonate de chaux ne peut pas être calciné pendant longtemps, même au rouge faible, sans perdre une petite quantité de son acide carbonique. Parmi les oxydes métalliques proprement dits, l'oxyde de cadmium ne se sépare de l'acide carbonique que difficilement et par l'action prolongée d'une température rouge. Il a déjà

été expliqué avec détail (ANALYSE QUALITATIVE, pages 694 à 697) comment les combinaisons de l'acide carbonique avec les différentes bases se comportent à une température élevée, et il a été également indiqué que plusieurs carbonates passent à un degré supérieur d'oxydation lorsque, pour en séparer l'acide carbonique, on les calcine à une température élevée, en sorte que la détermination de l'acide carbonique devient alors incertaine. En pareil cas, lorsque, après la séparation de l'acide carbonique par la calcination au contact de l'air, la composition de l'oxyde est modifiée et notamment lorsque l'oxyde passe à un degré supérieur d'oxydation, on peut quelquefois obtenir un résultat exact en opérant la calcination dans une atmosphère qui ne contienne pas d'oxygène. Cette expérience peut être exécutée dans un appareil semblable à celui qui est représenté page 105, et calciner le carbonate dans une atmosphère de gaz acide carbonique ou de gaz hydrogène. Dans le premier, l'acide carbonique n'est chassé de la combinaison que par l'action prolongée d'une température élevée : dans le dernier, l'oxyde peut souvent subir une réduction. Dans quelques cas, l'acide carbonique peut aussi être décomposé partiellement et transformé en oxyde de carbone. Par la calcination dans une atmosphère de gaz acide carbonique, le carbonate de protoxyde de fer peut notamment être transformé en oxyde ferroso-ferrique. — Lorsque l'oxyde qui est combiné avec l'acide carbonique présente une grande tendance à passer à un degré supérieur d'oxydation par la calcination, c'est donc seulement dans des cas qui ne sont pas fréquents que l'on peut, en les calcinant dans une atmosphère qui ne contienne pas d'oxygène, empêcher la formation d'un degré supérieur d'oxydation, de telle manière que l'on puisse déterminer avec certitude dans la combinaison l'acide carbonique par la perte de poids que subit cette combinaison par la calcination.

Lorsqu'une combinaison de l'acide carbonique qui perd facilement son acide carbonique par la calcination, contient en outre de l'eau, on doit déterminer en même temps la quantité de cette eau. On peut dans ce but calciner cette combinaison dans une petite cornue dont on a déterminé le poids et que l'on pèse de nouveau après l'introduction de la substance à analyser, en ayant soin de recueillir l'eau qui se dégage et de la peser. En retranchant cette eau de la perte de poids totale que la combinaison a subie par la calcination, on obtient la quantité d'acide carbonique contenue dans cette combinaison.

On peut très bien, dans ce cas, opérer de la manière suivante. On souffle, à l'extrémité d'un tube de verre assez épais, une boule de manière à former un petit ballon qui soit disposé comme dans la figure 19 ci-jointe. Après avoir déterminé le poids de ce petit ballon, on introduit dans la boule la quantité de carbonate que l'on veut employer dans l'analyse et on pèse de nouveau le petit ballon. On étire en pointe le col du ballon à environ 2 centimètres de la boule et on le recourbe de la manière qui est indiquée dans la figure 19. Après avoir pesé l'appareil, on y adapte un petit tube *c* rempli de chlorure de calcium dont le poids a été également

déterminé en ayant soin que la pointe pénètre jusque dans la boule *b*. On chauffe le ballon *a* pendant quelque temps au moyen d'une lampe. La plus grande partie de l'eau qui se dégage, se rassemble dans la boule *b*; cependant une partie de cette eau est entraînée plus loin à l'état de vapeur; mais elle est complètement absorbée par le chlorure de calcium du

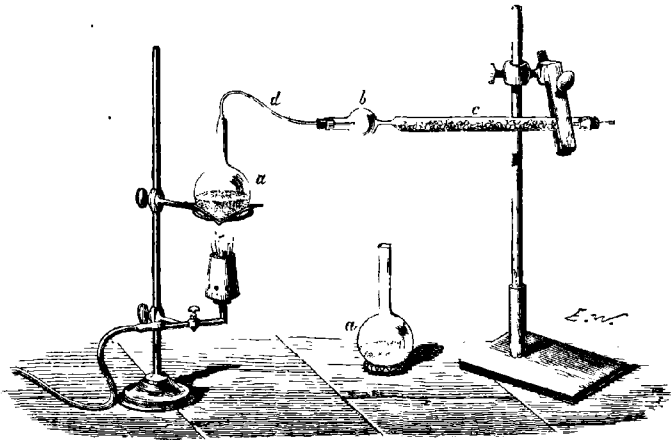


Fig. 49.

tube *c*. Si le ballon est d'un verre très épais, on peut chauffer suffisamment pour que l'acide carbonique soit complètement chassé. Après le refroidissement, on sépare en *d* la partie effilée du col du ballon, et on pèse le tube à chlorure de calcium avec l'extrémité de la partie effilée après avoir aspiré une petite quantité d'air pour chasser l'acide carbonique. On dessèche ensuite l'extrémité de la partie effilée et on la pèse seule. L'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium consiste en eau. On pèse de nouveau le ballon *a* et on ajoute au poids obtenu le poids de l'extrémité de la partie effilée. La perte de poids donne la somme de la quantité de l'eau et de la quantité de l'acide carbonique.

Comme, dans les combinaisons de l'acide carbonique qui contiennent de l'eau, l'eau est chassée en totalité plus facilement que l'acide carbonique par l'action d'une température qui n'a pas besoin d'être très considérable, et comme l'acide carbonique n'est souvent pas chassé en totalité même par l'action d'une chaleur très intense, il vaut mieux déterminer seulement la quantité de l'eau de la manière qui vient d'être décrite. Pour obtenir ensuite la somme des quantités d'eau et d'acide carbonique, on calcine un poids déterminé de la combinaison dans un creuset de platine. On peut aussi déterminer la quantité de l'acide carbonique par une opération spéciale : cette détermination s'effectue de la manière qui sera indiquée plus loin.

La méthode que nous venons de décrire et qui permet de déterminer l'acide carbonique et l'eau, est d'une exécution facile et donne en outre

des résultats suffisamment précis. Toutefois ces résultats ne sont pas entièrement exacts, parce que toute la vapeur d'eau ne peut pas être chassée dans le tube à chlorure de calcium.

On obvie à cette cause d'inexactitude en calcinant dans un courant d'air atmosphérique préalablement desséché avec soin un poids déterminé de la combinaison dont on veut faire l'analyse et qui contient en même temps de l'acide carbonique et de l'eau, et en la laissant refroidir dans un courant d'air sec. On peut, pour cette expérience, se servir de l'appareil représenté dans la figure 20 ci-jointe. La substance à analyser est introduite dans la

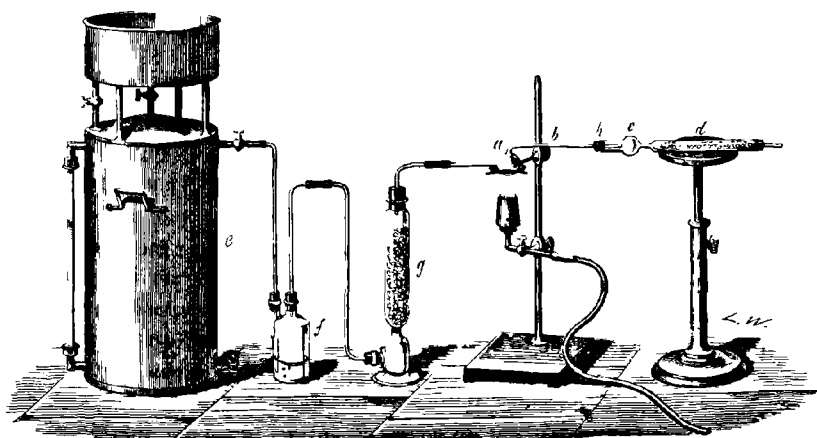


Fig. 20.

boule *a* d'un tube à boule qui a été pesé d'avance : la partie *b* du tube à boule s'avance jusqu'au milieu de la boule *c* qui fait partie du tube à chlorure de calcium *d*. Le tube à boule est en communication avec un gazomètre au moyen duquel on y fait passer de l'air atmosphérique qui est desséché en *f* au moyen de l'acide sulfurique concentré et en *g* au moyen du chlorure de calcium. On chauffe au moyen d'une lampe la substance placée en *a* en faisant passer lentement dans l'appareil un courant d'air. L'acide carbonique se dégage : la plus grande partie de l'eau se rassemble en *c* et peut, après l'expérience, être analysée dans le but de reconnaître sa nature, tandis que le reste est absorbé en *d* par le chlorure de calcium. Après avoir maintenu la boule exposée à l'action de la chaleur pendant un temps suffisant, on laisse refroidir le tout en faisant passer lentement un courant d'air atmosphérique dans le tube; on sépare ensuite au moyen d'une lime bien effilée le tube *b* en *h* et on pèse le tube à chlorure de calcium avec la section *hc*. Après la pesée, on dessèche cette portion *hc* et on la pèse avec la boule *a*. La perte de poids donne la somme des quantités de l'acide carbonique et de l'eau : l'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium *d* donne la quantité de l'eau.

Si l'on veut, dans cette expérience, éviter toute cause d'inexactitude, on ne sépare pas le tube *b* en *h*; mais on le fait fondre en *h*.

Si l'on ne veut pas calciner la combinaison de l'acide carbonique dans un courant d'air atmosphérique, mais si on veut la calciner dans un courant de gaz acide carbonique ou de gaz hydrogène, on remplace le gazomètre *e* par un appareil qui puisse donner naissance à un dégagement de ces gaz. Après avoir, en pareil cas, laissé refroidir complètement le tout, on remplace l'appareil qui a servi au dégagement du gaz employé dans l'expérience, par le gazomètre *e*, afin de remplacer le gaz étranger par l'air atmosphérique.

Dosage de l'acide carbonique au moyen du borax.

Pour déterminer l'acide carbonique, dans ses combinaisons avec les oxydes alcalins fixes et aussi avec la baryte, la strontiane et toutes les bases dont l'acide carbonique ne peut pas ou ne peut qu'avec difficulté et incomplètement être séparé par l'action de la chaleur, il est très avantageux de se servir de borax fondu qui chasse l'acide carbonique par fusion. Cette méthode a été décrite avec détail, page 1011, lorsqu'il a été question de la décomposition des oxalates : on doit seulement observer ici que c'est *de Schaffgotsch* qui l'a employée le premier pour la décomposition des carbonates. Par la fusion avec le borax anhydre, l'acide carbonique peut encore être chassé de ses combinaisons avec presque toutes les bases et être déterminé par la perte de poids. Mais comme, dans la plupart des cas, ces combinaisons contiennent en outre de l'eau, la perte de poids qui est obtenue par leur fusion avec le borax, représente la somme des quantités de l'eau et de l'acide carbonique.

Ce mode de détermination de l'acide carbonique peut être employé avantageusement lorsque la base qui reste comme résidu après la volatilisation de l'acide carbonique par la calcination, change de composition, et notamment lorsqu'elle passe à un degré supérieur d'oxydation. L'oxydation de la base peut être évitée par la fusion avec le borax. La combinaison de l'acide carbonique avec le protoxyde de fer ne passe même pas à un degré supérieur d'oxydation par la fusion avec le borax; mais il faut, pour obtenir ce résultat, opérer avec beaucoup de précaution. — La combinaison de l'acide carbonique avec l'oxyde d'argent est la seule dont on ne puisse pas déterminer la quantité d'acide carbonique par la fusion avec le verre de borax; mais cela vient seulement de ce qu'elle perd, par l'action de la chaleur, son acide carbonique et son oxygène avant que le borax entre en fusion.

Dosage de l'acide carbonique par la décomposition de ses combinaisons au moyen des acides.

Toutes les combinaisons de l'acide carbonique laissent dégager, par l'action des acides, leur acide carbonique qui se sépare avec effervescence; on peut alors déterminer la quantité de l'acide carbonique qui s'est vola-

tilisé, soit en le recueillant sur le mercure et en déterminant son volume, soit en déterminant sa quantité par la perte de poids.

Dans le premier mode de détermination, on opère de la manière suivante. Si la combinaison de l'acide carbonique est solide, on en introduit un poids déterminé en morceaux (si la substance est en poudre, on l'enveloppe avec soin dans du papier à filtre) dans une cloche graduée, remplie de mercure, qui est placé sur le mercure. On fait passer ensuite dans la cloche, au moyen d'une pipette dont l'extrémité est recourbée, un acide liquide qui chasse immédiatement l'acide carbonique de la combinaison. Dans la plupart des cas, on emploie de l'acide chlorhydrique de moyenne concentration, ou mieux de l'acide sulfurique étendu dont on doit ajouter un excès. On a préalablement dissous dans l'acide un peu de carbonate de soude pour saturer cet acide d'acide carbonique, afin qu'aucune portion de l'acide carbonique de la combinaison à analyser ne puisse être absorbée. — Lorsque l'acide a décomposé complètement la combinaison et lorsque le gaz acide carbonique n'augmente plus, on détermine son volume. On admet que le gaz acide carbonique dont on mesure le volume, est complètement saturé d'humidité, bien que l'on ne connaisse pas exactement la tension de la vapeur de l'acide employé. On pourrait aussi enlever de la cloche le liquide acide, ce qui peut souvent, bien qu'un peu difficilement, être opéré au moyen de papier à filtre et dessécher complètement l'acide carbonique au moyen d'un globule d'hydrate de potasse fondu.

Dans la seconde méthode au moyen de laquelle on peut déterminer l'acide carbonique dans ses combinaisons, on décompose par un acide un poids déterminé de la combinaison, et, lorsque sa décomposition est complète, on trouve par la perte de poids l'acide carbonique qui s'est dégagé.

Cette méthode est celle qui est employée le plus ordinairement, et elle est positivement celle qui est de l'exécution la plus facile : elle peut du reste donner des résultats très exacts lorsqu'on opère avec précaution.

Pour effectuer de cette manière la détermination quantitative de l'acide carbonique, on a proposé un grand nombre de méthodes. La plus simple de toutes est celle qui consiste à peser dans un vase de verre quelconque placé sur une balance qui, même lorsqu'elle est un peu chargée, soit encore sensible pour de petites différences de poids, une quantité suffisante de l'acide que l'on veut employer pour opérer la décomposition, et y introduire un poids déterminé de la combinaison. Lorsqu'on a eu soin de placer sur le vase un verre de montre, de manière qu'il ne puisse rien se perdre par projection, on obtient, après la décomposition complète de la combinaison, la quantité de l'acide carbonique par la perte de poids.

Comme il s'écoule souvent un temps assez long avant que la décomposition soit complètement opérée, il peut se volatiliser une petite quantité de l'acide qui a été employé pour opérer la décomposition : ou bien si cet acide est difficilement volatil, mais étendu, une petite quantité de l'eau peut s'échapper à l'état de vapeur. Il se produit une perte encore plus grande lorsqu'il faut chauffer un peu pour effectuer la décomposition, ainsi

que cela se présente quelquefois. On ne doit donc surtout employer cette méthode que lorsqu'on veut déterminer la quantité d'acide carbonique contenue dans une dissolution. On pèse séparément dans deux verres la dissolution, ainsi que l'acide qui doit être employé pour opérer la décomposition : on verse avec précaution l'une des dissolutions dans l'autre, et on détermine par la perte de poids la quantité d'acide carbonique. Le résultat est souvent d'une grande exactitude : mais cela tient à la compensation de deux erreurs. Il s'évapore un peu d'eau ; mais, d'une autre part, il reste un peu d'acide carbonique. Lorsqu'on veut déterminer l'acide carbonique dans un but industriel, cette méthode est souvent convenable.

Pour éviter la perte qui se produit dans la détermination de l'acide carbonique, on se servait autrefois des appareils suivants qui sont très simples. On met dans un flacon *a* à goulot un peu large (fig. 21 et 22) un poids

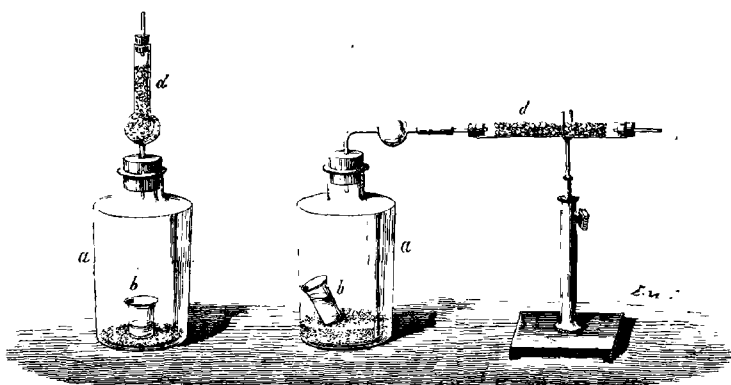


Fig. 21.

Fig. 22.

déterminé de la combinaison de l'acide carbonique dont on veut faire l'analyse et on introduit dans ce flacon un petit vase *b* qui contient une quantité de la substance suffisante pour opérer la décomposition : dans la plupart des cas, on choisit l'acide sulfurique étendu. Après avoir adapté au flacon un tube à chlorure de calcium *d*, on le pèse ou on le tare. On penche ensuite le flacon *a* de manière que le verre *b* se renverse et laisse écouler l'acide qui se trouve alors en contact avec la substance à analyser. Si la combinaison est décomposée difficilement et seulement par l'action de la chaleur, on peut chauffer le flacon *a* sans craindre qu'il se produise aucune perte. Lorsque la décomposition est complètement opérée et le flacon entièrement refroidi, on enlève au bout de peu de temps le bouchon, afin de remplacer par de l'air atmosphérique le gaz acide carbonique qui est encore contenu dans le flacon *a*. On ferme le flacon et on en détermine le poids. La perte de poids donne l'acide carbonique qui s'est dégagé.

On peut très bien, pour la détermination de l'acide carbonique, se servir de l'appareil qui a été représenté page 415, lorsqu'il a été question de

l'analyse de l'oxyde de manganèse et dont le mode de disposition a été proposé par *Fresenius* et *Will*. On introduit dans le ballon A (fig. 23) un poids déterminé de la combinaison solide à analyser et on y ajoute de l'eau. Le ballon B contient de l'acide sulfurique concentré, comme pour l'analyse de l'oxyde de manganèse.

On fait passer de B en A une petite quantité d'acide sulfurique, en se conformant aux indications qui ont été données à l'article MANGANÈSE, et, lorsque la décomposition est complètement opérée, on détermine la quantité de l'acide carbonique par la perte de poids.

La détermination de l'acide carbonique par cette méthode présente l'avantage que l'acide carbonique peut, après l'expérience, être chassé complètement de l'appareil par aspiration; mais elle présente aussi l'inconvénient que pour opérer la décomposition de la substance, on ne peut employer que l'acide sulfurique et non un autre acide. Cet appareil est surtout convenable lorsqu'on veut déterminer l'acide carbonique contenu dans une dissolution. Cette dissolution est introduite dans le ballon A,

puis décomposée par l'acide sulfurique. On doit toutefois opérer avec précaution. Si on fait passer en une fois une trop grande quantité d'acide sulfurique dans le ballon A, il peut se produire un dégagement trop vif d'acide carbonique, et il peut sortir hors de l'appareil une certaine quantité de liquide. On évite cet inconvénient en insufflant en B de l'air sec au lieu de dilater l'air par aspiration.

Lorsque les bases combinées avec l'acide carbonique forment avec l'acide sulfurique des combinaisons insolubles ou peu solubles, l'appareil que nous venons de décrire, ne doit pas être employé: en effet, le sulfate qui se produit, enveloppe alors les portions du carbonate qui n'ont pas encore été décomposées et les préserve contre l'action décomposante ultérieure de l'acide. On doit alors, d'après *Fresenius*, modifier légèrement l'appareil. Cette modification, représentée figure 24, consiste surtout en ce que le tube du flacon A porte à peu de distance de son orifice extérieur *b*, un renflement sphéroïdal assez considérable ou une boule que l'on y a soufflés. De plus, l'autre extrémité du tube *a* qui doit pénétrer presque jusqu'au fond du flacon A, doit être étirée en pointe fine.

L'analyse est opérée de la manière suivante: On introduit dans le

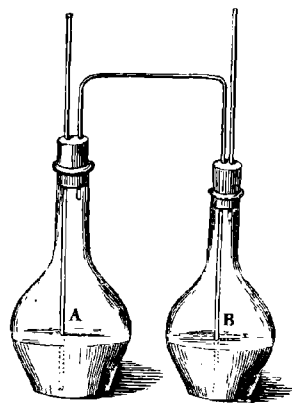


Fig. 23.

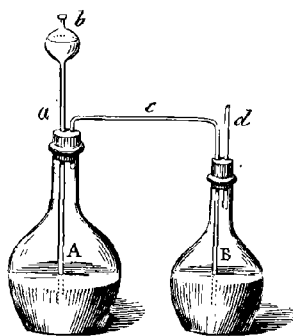


Fig. 24.

flacon A un poids déterminé du carbonate à analyser; on remplit le tube *a* d'acide chlorhydrique ou mieux d'acide nitrique, en ayant soin d'en ajouter une quantité plus grande qu'il n'est nécessaire pour opérer la décomposition du carbonate; l'orifice extérieur *b* de ce tube est alors fermé avec une boulette de cire, de manière qu'aucune trace de l'acide ne puisse couler par la partie effilée du tube. On assemble les différentes parties de l'appareil, on le pèse, puis on soulève légèrement la boule de cire, afin de laisser l'acide s'écouler peu à peu. Lorsque le dégagement d'acide carbonique a cessé, on enlève en *b* la boule de cire; on fait passer de l'air dans l'appareil en aspirant en *d*, et on détermine l'acide carbonique par la perte de poids.

Le flacon B, contenant de l'acide sulfurique, peut être remplacé dans cet appareil par un tube à chlorure de calcium que l'on adapte au tube *c*.

L'appareil le plus convenable pour la détermination de l'acide carbonique, dont l'emploi pour cet

usage est maintenant presque général, est sans contredit celui qui est représenté dans la figure 25 ci-jointe. Cet appareil est composé de trois parties. Dans la partie *a*, on introduit un poids déterminé du carbonate à analyser; la partie *b* reçoit la quantité d'acide au moyen de laquelle la décomposition doit être opérée; on doit choisir de préférence l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique. Les parties *a* et *b* sont rodées à l'émeri l'une sur l'autre en *c*, de telle manière que le prolongement de la partie *b* serve de bouchon au col de la partie *a*. La partie *b* est en outre traversée par

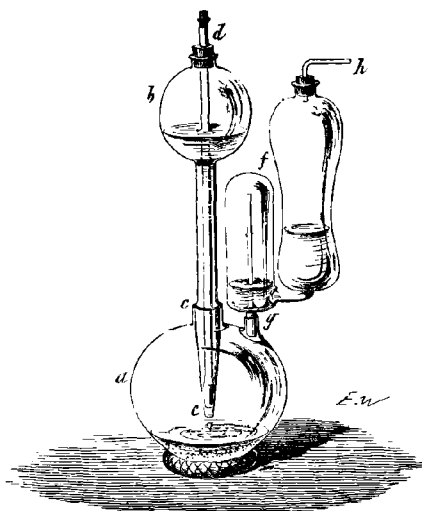


Fig. 25 (1).

un tube *de* ouvert aux deux extrémités: ce tube *de* passe en *d* au travers d'un petit bouchon qui ferme le réservoir *b*. L'extrémité inférieure de ce tube *de* vient s'adapter en *e* par un rodage à l'émeri sur la partie intérieure de l'extrémité inférieure du prolongement de la partie *b*, de manière à la fermer complètement, et l'extrémité supérieure est fermée par un bouchon. Si l'on soulève le tube *de*, l'acide tombe alors goutte à goutte en *a*. La troisième partie *f* de l'appareil contient de l'acide sulfurique concentré, servant seulement à dessécher l'acide carbonique qui se dégage: elle est

(1) La partie *a*, au lieu d'être ronde à sa partie inférieure, peut être plate. Lorsque l'appareil est ainsi disposé, il présente l'avantage d'être plus solide sur sa base et de ne pas nécessiter l'emploi d'un rond de paille ou d'un support.

adaptée en *g* à la partie *a* par une fermeture à l'émeri et elle est formée de deux parties réunies au moyen d'un tube horizontal qui ne doit pas être trop large. Lorsque ce tube est d'un diamètre un peu trop large, l'acide carbonique, en se dégageant, peut souvent faire sortir de l'acide sulfurique en *h*. Cet appareil présente de grands avantages. Il est plus léger que l'appareil représenté page 1025, dont le poids est presque double ; il permet d'employer un acide quelconque pour opérer la décomposition ; la substance dont on veut opérer la décomposition en *a*, peut y être introduite à l'état solide avec ou sans addition d'eau, ou bien à l'état de dissolution dans l'eau. Après avoir fait passer l'acide de *b* en *a*, on peut chauffer légèrement le ballon *a* en plaçant l'appareil sur un bain de sable chaud. Lorsque la décomposition est opérée et l'appareil complètement refroidi, on met en *h* un bouchon ou un petit tube de caoutchouc, on enlève le bouchon qui ferme le tube *de* et on aspire pour remplacer par de l'air atmosphérique l'acide carbonique contenu dans l'appareil.

Cet appareil est quelquefois composé de deux parties seulement : la partie *f* est alors réunie à la partie *a*. Mais l'appareil ainsi disposé mérite bien moins d'être recommandé, parce qu'il est difficile de le nettoyer sans déverser chaque fois l'acide sulfurique. De plus, lorsque, après avoir chassé l'acide carbonique de l'appareil, on veut soumettre à une analyse ultérieure la substance décomposée en *a*, il est difficile de l'enlever de *a* par des lavages sans qu'elle soit souillée d'acide sulfurique.

Un appareil qu'il est convenable d'employer dans un très grand nombre de cas pour la détermination de l'acide carbonique, est celui qui est représenté dans la figure 26. Cet appareil est essentiellement le même que celui qui a été indiqué page 117 pour l'analyse du peroxyde du manganèse. On introduit en *A* un poids déterminé du carbonate à analyser et en *B* l'acide qui doit servir pour opérer la décomposition : le tube qui met *A* en communication avec *B*, doit aller jusqu'au fond de *B*. Lorsque l'appareil a été taré, on adapte en *D* un petit tube de caoutchouc et on fait écouler un peu d'acide par aspiration. En penchant l'appareil d'un côté ou de l'autre, on peut régulariser l'écoulement de l'acide. L'acide carbonique qui se dégage, passe au travers du tube à chlorure de calcium *C* et dépose dans ce tube l'eau qu'il a entraînée. Lorsqu'on a fait passer tout l'acide de *B* en *A* et lorsque le dégagement de gaz a cessé, on peut chauffer avec précaution la partie *A* : on doit surtout agir ainsi lorsque le carbonate à analyser est difficilement décomposé par les acides. Enfin on aspire en *D* pour faire passer

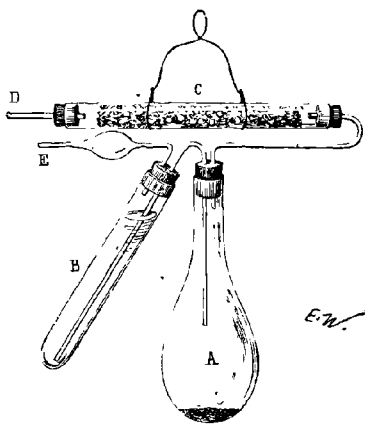


Fig. 26.

un courant d'air atmosphérique dans l'appareil. Pour que cet air soit entièrement sec, on peut adapter en avant de B un tube à chlorure de calcium. La perte de poids donne la quantité d'acide carbonique. On peut facilement se construire soi-même un appareil de ce genre qui ne pèse que 60 grammes, et comme il est alors possible d'employer des quantités plus grandes du carbonate à analyser, son emploi doit être recommandé, d'autant plus que la dissolution de la combinaison dans l'acide peut servir à la détermination des autres substances qui y sont contenues, plus facilement que lorsqu'on opère dans les autres appareils.

On doit remarquer, ce qui a du reste déjà été indiqué dans la première partie (ANALYSE QUALITATIVE, page 693), que, dans la décomposition des carbonates au moyen des acides, quelques-uns d'entre eux sont décomposés facilement, tandis que d'autres ne sont attaqués que difficilement. Quelques-uns ne peuvent être décomposés complètement et facilement que sous forme pulvérulente avec l'aide d'une faible chaleur au moyen d'acides qui ne doivent pas être trop concentrés, mais doivent être étendus d'eau, et comme, en se servant de l'appareil indiqué en dernier lieu, on peut chauffer la substance pendant sa décomposition au moyen de l'acide employé, les carbonates comme le *fer carbonaté* (*Spathisenstein*), la *magnésite*, le *zinc carbonaté* (*Zincspath*) et la *dolomie*, peuvent très bien être employés en morceaux.

Dosage de l'acide carbonique par méthode volumétrique.

Le dosage de l'acide carbonique, dans ses combinaisons avec les oxydes alcalins et les oxydes alcalino-terreux, peut être opéré d'une manière très simple par méthode volumétrique, en mesurant le volume d'un acide d'une concentration connue qui est nécessaire pour la saturation d'un poids déterminé de la combinaison. Pour obtenir ce résultat, on a proposé un grand nombre de procédés qui sont exposés dans les traités spéciaux d'analyse appliquée à l'industrie. Les combinaisons de l'acide carbonique avec la potasse et la soude que l'on rencontre dans le commerce à un état de pureté plus ou moins grande sous les désignations de potasse ou de soude, sont analysées de cette manière. — La partie spéciale de l'analyse chimique qui s'occupe de ces analyses, a reçu la dénomination particulière d'*alcalimétrie*.

Afin que le calcul soit plus simple, on emploie dans ces expériences un acide d'une concentration telle que 1 litre de liqueur acide contienne un nombre de grammes égal au poids atomique de l'acide (H^2 étant égal à 1). Un litre de liqueur acide contient donc 40 grammes d'acide sulfurique (SO^3), 36 grammes d'acide oxalique (C^2O^3), 36^{gr},5 d'acide chlorhydrique (H^2Cl^2), 54 grammes d'acide nitrique (N^2O^5), tous ces acides étant pris à l'état anhydre. Ces acides, lorsqu'ils sont étendus de la quantité d'eau nécessaire pour que la liqueur présente le degré de concentration indiqué, prennent la dénomination de *liqueurs acides normales*.

On emploie toujours comme liqueur acide normale l'acide sulfurique, en exceptant toutefois les cas dans lesquels il se produirait des sels insolubles ou peu solubles.

Pour préparer une *liqueur sulfurique normale*, on opère très bien de la manière suivante. On se procure d'abord un acide sulfurique un peu plus concentré que ne doit l'être la liqueur acide normale et une dissolution d'hydrate de soude qui se saturent volume à volume. On mélange dans ce but l'acide sulfurique concentré avec trente fois son volume d'eau et une dissolution de soude caustique d'une pesanteur spécifique de 1,4 avec dix fois son volume d'eau. Lorsque les mélanges sont refroidis, on introduit un volume exactement déterminé, environ 10 centimètres cubes de cet acide sulfurique dans un verre ; on l'étend d'une petite quantité d'eau ; on y ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, puis on laisse écouler d'une pipette la dissolution de soude dans l'acide sulfurique, en ayant bien soin d'agiter constamment, jusqu'à ce que la dernière goutte fasse prendre à la liqueur une coloration bleue bien nette. Lorsqu'on a obtenu ainsi les volumes d'acide sulfurique et de dissolution de soude qui se saturent réciproquement, on introduit la liqueur la plus forte dans un mélange et on y ajoute assez d'eau pour que des volumes égaux d'acide et de dissolution de soude se saturent exactement.

Pour déterminer ensuite exactement la force de l'acide, on introduit dans un ballon un poids déterminé, environ 1 gramme, de carbonate de soude pur, puis on y verse de l'eau qui le dissout : on additionne le tout de quelques gouttes de teinture de tournesol et on ajoute au moyen d'une pipette la liqueur indiquée plus haut jusqu'à ce qu'on puisse observer une réaction nettement acide. Après avoir fait bouillir pour chasser l'acide carbonique (qui rougit le tournesol), on fait couler, dans la liqueur qui est encore colorée en rouge, la dissolution de soude jusqu'à ce que la dernière goutte détermine une coloration bleue. Si l'on retranche du nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique qui ont été employés celui de la dissolution de soude nécessaire à la saturation, on obtient le volume de l'acide sulfurique qui sature la quantité de carbonate de soude employée. On déduit de ce résultat la force de la liqueur acide ; on introduit cette liqueur acide dans un vase à mélange et on y ajoute de l'eau, de manière qu'elle présente la force indiquée, c'est-à-dire qu'un litre de cette liqueur contienne par conséquent 40 grammes d'acide sulfurique ou sature 53 grammes de carbonate de soude anhydre. Cet acide sulfurique peut ensuite servir à préparer la dissolution de soude qui est appelée *dissolution normale de soude*.

Si l'on veut déterminer de cette manière l'acide carbonique qui est combiné avec les oxydes alcalins, on dissout dans l'eau un poids déterminé de la substance, environ 1 à 2 grammes ; on y ajoute un peu de teinture de tournesol et on verse dans cette liqueur une quantité d'acide sulfurique normal suffisante pour que la dissolution prenne une coloration rouge bien prononcée. On chauffe alors pour chasser l'acide carbonique mis en liberté

et on y ajoute une quantité de dissolution normale de soude suffisante pour qu'il se manifeste une réaction alcaline. De la différence entre le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique et le nombre de centimètres cubes de dissolution de soude qui ont été employés, on déduit la quantité de carbonate alcalin.

Les précautions spéciales qui doivent être prises ici pour obtenir un résultat exact, sont indiquées avec détail dans les traités spéciaux d'analyse par les liqueurs titrées qui ont été publiés dans ces derniers temps, en sorte que nous n'avons besoin que de renvoyer à ces traités ceux qui voudraient les connaître.

Il est évident que la méthode alcalimétrique ne fournit avec exactitude la quantité d'acide carbonique que lorsque, dans la substance soumise à l'expérience, l'oxyde alcalin est combiné avec l'acide carbonique de manière à former un sel neutre. Mais si l'oxyde alcalin est combiné avec une quantité d'acide carbonique plus grande ou moins grande, et si notamment le carbonate se trouve mélangé avec de l'hydrate alcalin, la quantité de l'acide carbonique ne peut pas être déduite de la quantité d'oxyde alcalin (à moins que ce dernier ne soit entièrement à l'état de bicarbonate). L'acide carbonique doit être déterminé, dans ce cas, d'une manière qui sera indiquée plus loin avec détail.

Les oxydes alcalino-terreux, lorsqu'ils sont à l'état de carbonates neutres, peuvent être déterminés par méthode alcalimétrique de la même manière que les carbonates alcalins. On verse de l'eau sur un poids déterminé du carbonate; on ajoute de la teinture de tournesol, puis on fait couler une quantité d'acide nitrique normal ou d'acide chlorhydrique normal (qui ont été préparés d'une manière analogue à l'acide sulfurique normal) suffisante pour que, après l'expulsion de l'acide carbonique par l'action de la chaleur, il reste encore une réaction acide. L'excès d'acide est ensuite déterminé au moyen d'une dissolution normale de soude.

Dosage de l'acide carbonique par précipitation.

La détermination de l'acide carbonique qui se trouve en dissolution dans une quantité considérable de liqueur, peut être opérée par la précipitation à l'état de carbonate de chaux au moyen d'un sel de chaux ou mieux à l'état de carbonate de baryte au moyen de la dissolution d'un sel de baryte. Cette détermination peut être faite ainsi, quel que soit l'état dans lequel l'acide carbonique se trouve dans la liqueur, qu'il soit à l'état libre ou bien à l'état de combinaison avec un oxyde alcalin sous forme de carbonate neutre, de sesquicarbonate ou de bicarbonate. Lorsque la dissolution contient de l'acide carbonique libre, du sesquicarbonate ou du bicarbonate alcalin, on y ajoute une dissolution de chlorure de baryum, puis de l'ammoniaque (complètement exempte d'acide carbonique). Il est inutile d'ajouter de l'ammoniaque lorsque la dissolution ne contient que du carbonate neutre; on doit du reste éviter, dans tous les cas, d'ajouter

une quantité trop grande d'ammoniaque. Si cependant l'addition d'ammoniaque ne peut pas être évitée, la précipitation doit être opérée dans un flacon qui puisse être bien bouché. Lorsque la précipitation s'est accomplie entièrement à l'abri du contact de l'air, ce qui n'a lieu souvent qu'au bout d'un temps très long, on décante d'abord la liqueur claire sur un filtre : on remplit ensuite avec de l'eau à la température ordinaire qui soit exempte d'air le vase dans lequel se trouve le précipité, on le secoue et on laisse déposer de nouveau. Après que cette opération a été répétée plusieurs fois, on recueille le précipité sur le filtre, et on le lave complètement, en le tenant autant que possible à l'abri du contact de l'air. Le lavage ne doit pas être opéré au moyen d'eau pure, mais doit être opéré au moyen d'une dissolution étendue d'ammoniaque (page 25). Après avoir ainsi lavé le précipité, on le dessèche, on le calcine et on en détermine le poids.

La précipitation de l'acide carbonique au moyen d'un sel de chaux avec addition d'ammoniaque présente l'avantage que le carbonate de chaux précipité peut être lavé bien plus facilement que le carbonate de baryte et que le lavage peut être opéré au moyen de l'eau pure. Mais, d'autre part, le carbonate de chaux, en se déposant, adhère si fortement aux parois du vase, qu'il est souvent difficile de l'enlever mécaniquement, ce qui ne se présente qu'à un degré bien moindre lorsqu'on emploie le carbonate de baryte. On opère du reste, pour la précipitation au moyen d'un sel de chaux, de la même manière que lorsqu'on opère la précipitation au moyen d'un sel de baryte. Le carbonate de chaux précipité, après avoir été recueilli sur un filtre pesé d'avance, est desséché, puis pesé, ou bien il est transformé en chaux pure, en se conformant à ce qui a été indiqué page 33 pour la transformation de l'oxalate de chaux.

La précipitation de l'acide carbonique, au moyen d'un sel de baryte ou d'un sel de chaux, doit être opérée à la température ordinaire et non à une température élevée, surtout lorsqu'on a ajouté de l'ammoniaque : en outre, on ne doit pas laver le précipité avec de l'eau chaude, du moins de prime abord. Bien qu'il ne se trouve pas d'ammoniaque libre et que l'acide carbonique ait été précipité d'un carbonate alcalin neutre, on doit encore éviter de chauffer à une température élevée et d'employer de l'eau chaude, s'il existe des sels ammoniacaux qui soient décomposés par les carbonates alcalins à une température élevée.

Si la dissolution dont l'acide carbonique doit être précipité, contient de l'acide sulfurique, on doit, pour opérer la précipitation, se servir d'un sel de baryte et non d'un sel de chaux. Il se précipite alors simultanément du carbonate de baryte et du sulfate de baryte. Après avoir calciné, puis pesé le précipité, on le traite par l'acide chlorhydrique étendu ; il reste un résidu insoluble de sulfate de baryte dont on peut déterminer le poids. Si le précipité est composé seulement de carbonate et de sulfate de baryte, on obtient ce dernier par différence.

Si le carbonate renferme de l'acide phosphorique au lieu d'acide sulfu-

rique, on peut précipiter ces acides par un sel de chaux, parce que l'acide phosphorique est précipité plus complètement par la chaux et qu'il est plus convenable de le déterminer à cet état qu'à l'état de sel de baryte. On calcine le précipité, on le pèse et on le dissout dans l'acide chlorhydrique : après avoir ajouté de l'acétate de soude, on sépare la chaux au moyen de l'acide oxalique et on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. L'acide carbonique est obtenu alors par différence. — Mais, s'il y a en même temps des sulfates dans la dissolution, la précipitation des acides ne peut être opérée qu'au moyen d'un sel de baryte. Le précipité dont le lavage doit être terminé au moyen d'une dissolution étendue d'ammoniaque, doit être calciné et pesé, puis traité par l'acide chlorhydrique qui laisse un résidu insoluble de sulfate de baryte : on précipite de la dissolution la baryte au moyen de l'acide sulfurique et on en détermine la quantité : l'acide phosphorique est ensuite précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et l'acide carbonique est déterminé par différence.

Il est utile, dans beaucoup de cas, de déterminer l'acide carbonique directement dans le précipité. Cette détermination peut être opérée facilement ; il faut seulement peser le précipité, traiter le filtre avec son précipité ou un poids déterminé du précipité seulement par l'acide chlorhydrique dans un des appareils qui ont été décrits précédemment et notamment dans l'appareil représenté pages 1025 et 1026.

Il est du reste très facile de déterminer par méthode volumétrique la quantité d'acide carbonique contenue dans un pareil précipité. Après le lavage du précipité au moyen de l'eau, on le transvase pendant qu'il est encore humide, ou bien, après avoir percé le filtre, on fait écouler le précipité dans un vase ; on verse un peu de teinture de tournesol et on ajoute une quantité d'acide chlorhydrique normal ou même d'acide nitrique normal suffisante pour que la liqueur paraisse nettement rouge. On chauffe pour chasser l'acide carbonique et on ajoute une quantité de dissolution normale de soude suffisante pour que la liqueur devienne bleue.

On peut dissoudre dans l'acide chlorhydrique le précipité de carbonate de chaux ou de carbonate de baryte, évaporer la dissolution jusqu'à siccité, dissoudre dans l'eau le résidu de la dessiccation, précipiter par le carbonate de soude, ajouter un peu de chromate de potasse, en continuant jusqu'à ce que la liqueur paraisse jaune, laver le précipité et déterminer par méthode volumétrique le chlore au moyen d'une dissolution d'argent de la manière indiquée page 782. Le chlore du chlorure d'argent représente un équivalent de l'acide carbonique à déterminer (*Mohr*).

LVIII. — NITROGÈNE.

DOSAGE DU NITROGÈNE.

Dosage du nitrogène dans un mélange gazeux.

La détermination du nitrogène à l'état de gaz s'opère par la mesure de son volume. On absorbe ordinairement au moyen de différents réactifs les autres gaz qui sont mélangés avec le nitrogène : ce gaz, le plus indifférent de tous, reste alors seul. Les précautions qui doivent être observées pour la mesure de son volume seront expliquées plus tard avec détail.

Dosage du nitrogène à l'état de gaz dans les combinaisons qui contiennent du carbone.

Le nitrogène ne se combine avec le carbone qu'en une proportion pour former le cyanogène. Mais en outre il entre comme partie constituante essentielle dans un très grand nombre de substances organiques dans lesquelles sa quantité doit être déterminée par une expérience particulière, tandis que la proportion du carbone et celle de l'hydrogène peuvent être déterminées dans une autre portion de la combinaison d'une manière qui sera expliquée avec détail dans le chapitre suivant.

On détermine le nitrogène dans les substances qui en contiennent par deux méthodes essentiellement différentes. On obtient en effet dans l'une le nitrogène à l'état de gaz dont on mesure le volume ; dans l'autre, le nitrogène est déterminé à l'état d'ammoniaque dont on détermine la quantité par les méthodes ordinaires.

Méthode de M. Dumas. — On peut, par la première méthode, déterminer la quantité de nitrogène de presque toutes les substances nitrogénées et même des substances dans lesquelles le nitrogène se trouve à l'état d'acide nitrique et à l'état d'ammoniaque. Ce procédé, que *M. Dumas* a préconisé le premier, est le suivant : On introduit dans un tube à combustion (figure 27), qui est long d'environ 80 centimètres et qui est



Fig. 27.

fermé à son extrémité postérieure, une couche de bicarbonate de soude *ab* d'environ 16 centimètres de long, puis une couche de bioxyde de cuivre *bc* de 3 à 5 centimètres, et, en avant de cette dernière, le mélange *cd* de la substance nitrogénée à analyser et de bioxyde de cuivre. On emploie ordinairement une quantité de substance qui ne pèse pas plus de 3 à 5 décigrammes (ce n'est que pour les substances très pauvres en nitrogène qu'une quantité plus grande doit être employée), et on la mélange avec une grande quantité de bioxyde de cuivre, de manière à former une couche

d'environ 18 centimètres : il est du reste nécessaire que la substance nitrée soit très intimement mélangée avec le bioxyde de cuivre. On recouvre ce mélange d'une couche de bioxyde de cuivre pur *de* dont on emploie une partie pour nettoyer entièrement la capsule dans laquelle le mélange de la substance avec l'oxyde de cuivre a été opéré, et enfin on place une couche d'environ 16 à 17 centimètres de cuivre métallique *ef* à proximité de l'extrémité ouverte du tube à combustion. On emploie, pour cet usage, de la tournure de cuivre qui a été préalablement purifiée en la calcinant d'abord au contact de l'air, ce qui en oxyde la surface, et en la réduisant ensuite au moyen d'un courant d'hydrogène dans lequel on la laisse refroidir.

On place le tube à combustion sur une grille à analyse et on y adapte un tube à dégagement. On chauffe d'abord (figure 28) très légèrement la partie

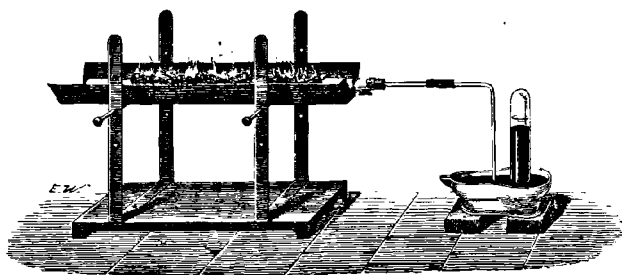


Fig. 28.

postérieure du tube à combustion dans laquelle se trouve le bicarbonate de soude, sans cependant aller au delà de 4 à 6 centimètres, en ayant soin de préserver de la chaleur rayonnante les autres parties du tube au moyen d'un écran de tôle. Le gaz acide carbonique qui se dégage, chasse l'air contenu dans l'appareil. Lorsque le dégagement de gaz a duré pendant quelque temps, on introduit l'extrémité du tube à dégagement sous le mercure et on fait passer le gaz dans une cloche remplie d'une dissolution d'hydrate de potasse. Si toutes les bulles sont absorbées par la dissolution, cela indique que l'air atmosphérique est complètement chassé de l'appareil : s'il n'en est pas ainsi, on laisse encore le gaz se dégager jusqu'à ce que son absorption s'effectue complètement. On laisse alors le gaz monter dans une éprouvette graduée qui est remplie, environ jusqu'au tiers, d'une dissolution concentrée d'hydrate de potasse et dont les deux autres tiers sont remplis de mercure : on cesse de chauffer le bicarbonate de soude ; on porte au rouge le cuivre métallique *ef*, puis le bioxyde de cuivre *de*, et on commence à chauffer peu à peu avec précaution le mélange de la substance organique avec le bioxyde de cuivre. Lorsque la décomposition est complètement opérée, on chauffe de nouveau le bicarbonate de soude qui se trouve en *ab*, afin que le gaz acide carbonique qui s'en dégage chasse complètement dans le tube gradué tout le nitro-

gène qui se trouve dans le tube à combustion. Lorsque le volume du gaz qui se trouve dans l'éprouvette graduée n'augmente plus, et lorsque le gaz qu'on y fait passer est entièrement absorbé et n'est plus composé par conséquent que d'acide carbonique pur, on enlève le tube à dégagement, on place l'éprouvette graduée dans une capsule avec du mercure, et on la transporte dans un vase élevé et large, rempli d'eau, ou dans une cuve à eau. Le mercure et la dissolution de potasse descendent au fond de l'eau et en même temps l'eau monte dans l'éprouvette graduée. On ramène l'eau à l'intérieur et à l'extérieur au même niveau : on détermine exactement le volume du gaz nitrogène, ainsi que la température et la pression barométrique : on prend également note de la tension de la vapeur d'eau contenue dans le gaz nitrogène humide, et on déduit le poids du nitrogène de son volume.

En général, la quantité de gaz nitrogène qui est obtenue par cette méthode est un peu trop élevée, parce que le gaz acide carbonique ne chasse ordinairement pas au commencement de l'expérience la totalité de l'air atmosphérique qui adhère fortement au bioxyde de cuivre et au cuivre métallique. Cet excès de nitrogène ne s'élève ordinairement pas à un demi pour 100 et monte même souvent à un chiffre bien moins élevé lorsque l'analyse est menée avec soin.

Dans la détermination du volume du gaz nitrogène, on doit s'assurer s'il ne contient pas en outre du bioxyde de nitrogène. Si le gaz contient seulement une quantité un peu considérable de bioxyde de nitrogène, il se colore en brun rouge dans les premiers instants de la combustion. Cela indiquerait que l'on n'a pas opéré avec assez de précaution et que la couche de cuivre métallique n'était pas assez considérable, ou bien que, pendant l'expérience, elle n'a pas été chauffée assez fortement.

Lorsque la combinaison nitrogénée à analyser est très volatile, on doit augmenter la couche de bioxyde de cuivre et la porter au rouge avant de commencer à chauffer le mélange de la substance et de bioxyde de cuivre.

Cette méthode donnerait un résultat inexact si le cuivre métallique, ainsi que cela a été indiqué dans ces derniers temps, possédait la propriété de réduire même au rouge sombre l'acide carbonique à l'état d'oxyde de carbone. Le cuivre ne paraît posséder cette propriété que lorsqu'il provient de la réduction du bioxyde de cuivre par le gaz hydrogène, et lorsque, pendant sa réduction, il n'a pas été chauffé fortement, cas dans lequel il peut y adhérer une petite quantité d'hydrogène qui opérerait la réduction de l'acide carbonique à l'état d'oxyde de carbone. La limaille de cuivre qui a été calcinée dans le gaz hydrogène, ne décompose ni au rouge faible, ni au rouge intense, le gaz acide carbonique, soit sec, soit humide. Du reste, d'après *Perrot*, le cuivre qui n'est pas entièrement pur, mais qui contient un peu de fer, ou le laiton, peut opérer la décomposition de l'acide carbonique et déterminer la production d'oxyde de carbone.

Méthode de Liebig. — Lorsqu'on veut analyser des substances qui ne contiennent qu'une petite quantité de nitrogène, on obtient un résultat

plus exact en enlevant autant que possible l'air du tube au moyen d'une petite pompe. Le mode d'opérer que *Liebig* a indiqué le premier, est le suivant : On dispose le tube comme dans la méthode précédente, en le mettant toutefois en communication avec un tube à trois branches, conformément à ce qui est représenté dans la figure 29. L'une des branches de

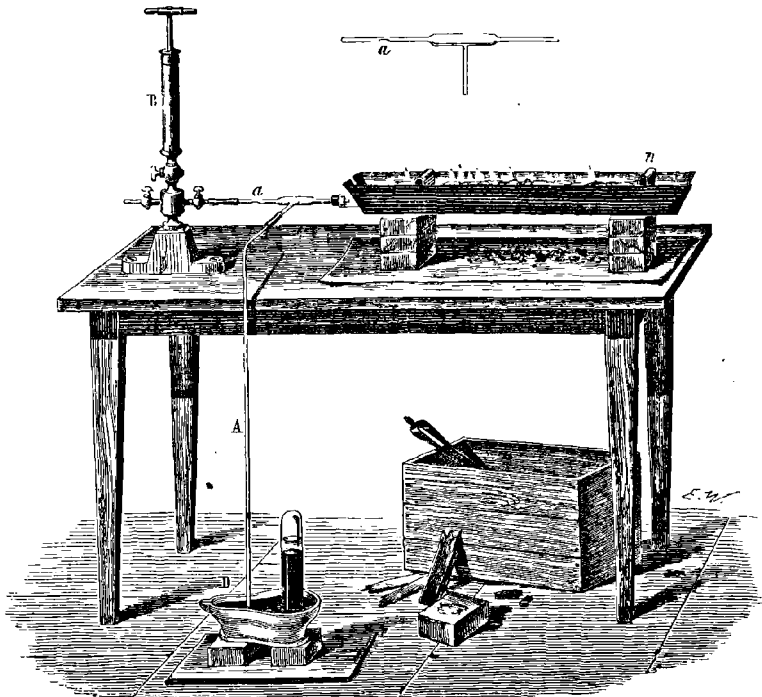


Fig. 29.

ce tube est en communication avec le corps de pompe B ; l'autre communique au moyen d'un tube de caoutchouc avec un long tube de verre, courbé à angle droit, dont la branche A doit avoir de 80 à 84 centimètres de long et doit plonger par l'extrémité recourbée dans une cuve D à mercure. Le tube à trois branches doit être légèrement effilé en A. On enlève de l'appareil au moyen de la pompe une quantité d'air aussi grande que possible, de manière que le mercure monte dans le tube a, presque jusqu'à la hauteur barométrique ordinaire. Si le niveau du mercure ne reste pas stable, cela indique que la jonction de l'une des parties de l'appareil est imparfaite.

Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on commence à chauffer faiblement la partie postérieure du tube à combustion dans laquelle se trouve le bicarbonate de soude et on préserve le reste du tube contre la chaleur rayonnante au moyen de l'écran n. Le gaz acide carbonique chasse le mercure du tube A et commence à s'en dégager sous forme de gaz. On fait de nouveau le vide

dans l'appareil : on détermine de nouveau le dégagement d'une petite quantité d'acide carbonique en chauffant légèrement ; on fait une troisième fois le vide dans l'appareil et on répète cette opération, quatre ou cinq fois, en continuant jusqu'à ce que le gaz qui sort du tube A, recueilli dans un tube rempli d'une dissolution de potasse, soit entièrement absorbé. La totalité de l'air atmosphérique est alors sortie de l'appareil. On fait fondre en *a*, au moyen d'une lampe, la partie étirée du tube à trois branches, et on enlève la section C avec le corps de pompe B. On maintient alors une cloche graduée E à l'orifice du tube A, de la manière qui est indiquée dans la figure 30. La cloche graduée dont le contenu doit être d'environ 100 centimètres cubes, est remplie jusqu'à moitié d'une dissolution concentrée d'hydrate de potasse, tandis que l'autre moitié est remplie de mercure. On commence alors à opérer la combustion de la substance organique, en observant les précautions qui ont été indiquées précédemment, et lorsque l'opération est terminée, on porte la cloche E sur l'eau pour déterminer le volume du gaz nitrogène humide.

Méthode de Simpson. — *Simpson* a apporté aux méthodes de *Dumas* et de *Liebig* d'heureuses modifications. Pour chasser l'air atmosphérique du tube à combustion, il n'emploie pas le bicarbonate de soude ; mais il emploie le carbonate de protoxyde de manganèse (1) : ce dernier

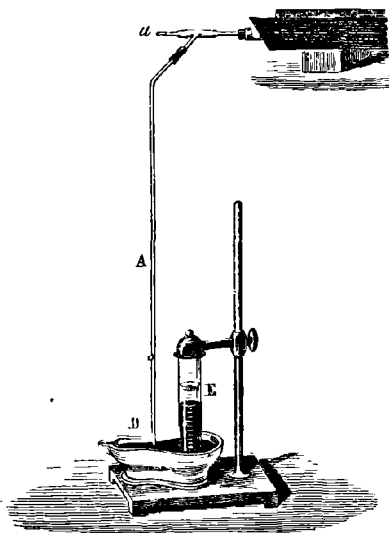


Fig. 50.

contient, en effet, moins d'eau et laisse dégager par l'action de la chaleur une plus grande quantité d'acide carbonique. La combustion des substances nitrogénées est opérée au moyen du bioxyde de cuivre mélangé de bioxyde de mercure dans un tube à combustion d'un verre peu fusible, présentant une longueur de 90 à 100 centimètres, qui est fermé à l'une de ses extrémités. On introduit d'abord dans le tube à combustion un mélange d'environ 12 grammes de carbonate de protoxyde de manganèse et de 6 grammes de bioxyde de mercure. (L'emploi du bioxyde de mercure oblige à placer

(1) Le carbonate de protoxyde de manganèse peut très bien, pour cet usage, être préparé au moyen du chlorure de manganèse impur qui est obtenu en grande quantité dans les laboratoires comme résidu de la préparation du chlore. On évapore le chlorure jusqu'à siccité ; on le traite par l'eau et on ajoute peu à peu du carbonate de soude à la dissolution filtrée. Il se précipite d'abord du sesquioxyde de fer : on filtre pour le séparer et on détermine au moyen d'un excès de carbonate de soude la précipitation du carbonate de protoxyde de manganèse qui doit être lavé par décantation et desséché au bain-marie.

dans la partie antérieure du tube à combustion une grande quantité de cuivre métallique, afin d'opérer ainsi l'absorption du gaz oxygène libre. On n'a pas à craindre qu'il se produise une explosion, parce que l'oxygène contenu dans le tube à combustion est fortement étendu par la vapeur de mercure.) Le bioxyde de mercure est destiné à empêcher que, par l'action de la chaleur, le carbonate de protoxyde de manganèse ne forme de l'oxyde de carbone. A environ 3 centimètres du mélange, on place un tampon d'amiante récemment calciné, de manière que, lorsqu'on place le tube horizontalement, il y ait un canal qui permette au gaz de passer. On introduit ensuite dans le tube un poids déterminé, environ 0^{gr},5 à 0^{gr},6 de la substance à analyser, qui a été préalablement mélangée avec soin dans un mortier avec un mélange de bioxyde de cuivre récemment calciné et de bioxyde de mercure (dans le rapport de 2 parties à 2 parties et demie) : pour chaque décigramme de la substance à analyser, il doit y avoir 4 grammes et demi du mélange. On introduit dans le tube à combustion le mélange des deux oxydes et de la substance à analyser, et on place en avant un nouveau tampon d'amiante qui doit se trouver à environ 30 centimètres du premier, de manière que, lorsque le tube se trouve dans une position horizontale, le mélange ne forme pas une couche trop épaisse. En faisant pénétrer le tampon d'amiante dans le tube, on essuie l'intérieur du tube et on détache toute trace du mélange qui a pu adhérer aux parois du tube. On introduit ensuite dans le tube une quantité de bioxyde de cuivre pur suffisante pour y occuper un espace d'environ 7 centimètres, puis un troisième tampon d'amiante, et enfin 12 à 15 grammes de cuivre métallique à un état de très grande division, obtenu par la réduction du bioxyde de cuivre au moyen du gaz hydrogène. Ce cuivre doit remplir dans le tube un espace d'environ 20 centimètres. On étire alors le tube et on le fait communiquer au moyen d'un tube de caoutchouc avec un tube à dégagement dont l'extrémité inférieure, qui est plongée sous le mercure, ne forme pas comme à l'ordinaire un angle aigu, mais forme un angle droit.

Lorsqu'on choque le tube contre une table, le contenu du tube est secoué suffisamment pour que les gaz qui se dégagent de l'une à l'autre des extrémités du tube puissent passer.

Le tube ainsi préparé est placé sur une grille à analyse, de manière que la partie large dépasse la grille de 3 centimètres. On plonge le tube à dégagement dans la cuve sous le mercure et on le fixe dans la position convenable au moyen d'un support à pince de bois. On met alors un écran sur le tube à une distance d'environ 4 à 6 centimètres de l'extrémité postérieure du tube. On place pendant quelques minutes, sur la partie qui est ainsi séparée, des charbons rouges, en ayant soin de les y maintenir jusqu'à ce que l'acide carbonique ait chassé l'air atmosphérique qui était contenu dans le tube : on met alors les charbons de l'autre côté de l'écran et on chauffe en avançant lentement tout le reste du carbonate de protoxyde de manganèse. On doit en même temps chauffer jusqu'au rouge le cuivre métallique et le bioxyde de cuivre non mélangé qui se trouve à la partie

antérieure du tube. Le mélange qui contient la substance organique doit, pendant cette période de l'analyse, être préservé de l'action de la chaleur par un écran. L'acide carbonique, en passant sur le cuivre et sur l'oxyde de cuivre portés au rouge, enlève toutes les traces d'air atmosphérique qui peuvent y adhérer.

Aussitôt que le dégagement de gaz a cessé, on introduit l'extrémité du tube à dégagement, sans le soulever au-dessus de la surface du mercure, dans l'appareil à gaz qui est représenté dans la figure 31 ci-jointe. Le contenu de cet appareil doit s'élever à environ 200 centimètres cubes, et sa partie supérieure ne doit pas avoir plus de 7 à 8 millimètres de diamètre extérieur. Un tube de caoutchouc à parois épaisses, d'environ 4 centimètres et demi de long, est adapté à la partie supérieure de l'appareil. Il doit en recouvrir 1 centimètre et demi et la fermer exactement : il est bon d'attacher à la partie supérieure de l'appareil, au moyen d'un fil de soie, le tube de caoutchouc qui doit dépasser de 3 centimètres le sommet de l'appareil. Un tube de verre de 4 centimètre et demi de long, arrondi à ses extrémités et présentant un diamètre égal à celui du tube de caoutchouc, est poussé dans ce tube jusqu'à ce qu'il touche le verre. A la partie supérieure du tube de caoutchouc, on adapte un tube à thermomètre (figure 32), que l'on fait pénétrer assez profondément pour que, outre le petit tube de verre, le tube recourbé, et le sommet de l'appareil, il n'y ait aucun intervalle, et on fixe ce tube recourbé au moyen d'un fil de soie. Enfin on lie encore un fil de soie autour de la partie du caoutchouc à l'intérieur de laquelle se trouve le tube de verre.

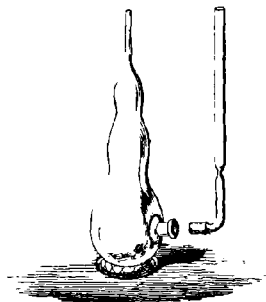


Fig. 31.

L'appareil à gaz est préalablement rempli de mercure, à l'exception toutefois de la partie supérieure qui contient environ 16 à 17 centimètres cubes d'une dissolution concentrée d'hydrate de potasse.

Avant de se servir de l'appareil, on doit s'assurer qu'il n'y existe aucune jonction imparfaite, en le remplissant partiellement de mercure, en plongeant l'extrémité du tube recourbé sous le mercure et en observant si le niveau reste constant.

Lorsque le tube à gaz est introduit dans cet appareil, on chauffe (figure 33) la partie du tube à combustion dans laquelle se trouve le mélange de la substance à analyser avec le bioxyde de cuivre et le bioxyde de mercure. Pendant toute la combustion, la partie du tube qui est placée avant l'écran et qui contient le sel de manganèse déjà épuisé, doit être maintenue au rouge : on introduit un courant de gaz lent, mais non interrompu, en avançant peu à peu l'écran et en exposant toujours une petite

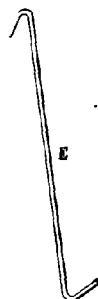


Fig. 32.

quantité du mélange seulement à l'action du feu. Lorsque la combustion est terminée, on chauffe le carbonate de protoxyde de manganèse qui se trouve à la partie postérieure du tube et on chasse ainsi de l'appareil toute trace de nitrogène. Lorsque les bulles de gaz qui passent à travers la dissolution de potasse sont complètement absorbées, cela indique que l'opé-

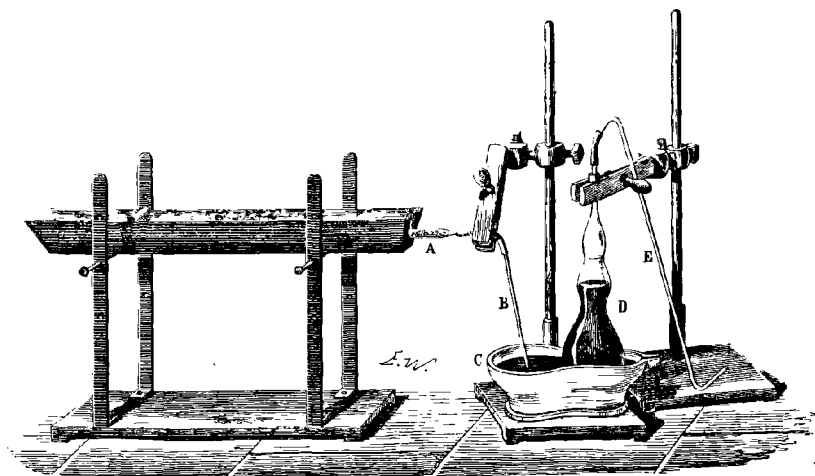


Fig. 55.

ration est terminée et que le tube à dégagement peut être enlevé de l'appareil. Pendant toute la combustion, le cuivre métallique, placé à la partie antérieure du tube à combustion, doit être à une température rouge intense.

Lorsqu'on a recueilli de cette manière tout le nitrogène qui s'est dégagé par la combustion de la substance à analyser, on doit, pour le mesurer, le transvaser dans un tube gradué. Ce transvasement s'exécute de la manière suivante. Un tube de la forme indiquée dans la figure 54 ci-jointe, est adapté sous le mercure au moyen d'un bouchon percé d'un trou à l'orifice inférieur de l'appareil : on doit avoir bien soin qu'il ne pénètre avec le bouchon aucune bulle d'air. On évite cet inconvénient en humectant le bouchon avec une dissolution de bichlorure de mercure avant de l'introduire sous le mercure. On verse alors du mercure dans le tube B jusqu'à ce que son niveau soit beaucoup plus élevé que dans l'appareil à gaz. Tout l'appareil est alors enlevé du mercure et laissé en repos pendant une ou deux heures, afin que l'absorption du gaz acide carbonique puisse s'opérer complètement.



Fig. 54.

On remplit de mercure un tube gradué que l'on a préalablement humecté avec une goutte d'eau et on le retourne sous le mercure dans une cuve à mercure. L'extrémité du tube qui est adaptée à l'appareil à gaz, est

introduite sous ce tube gradué : on enlève le lien qui est placé dans la partie moyenne du caoutchouc et on verse du mercure dans le tube vertical B (figure 35). De cette manière, le gaz est chassé peu à peu dans le tube gradué. Lorsque le gaz est passé presque entièrement dans ce dernier tube, le mercure doit être ajouté goutte à goutte jusqu'à ce qu'on

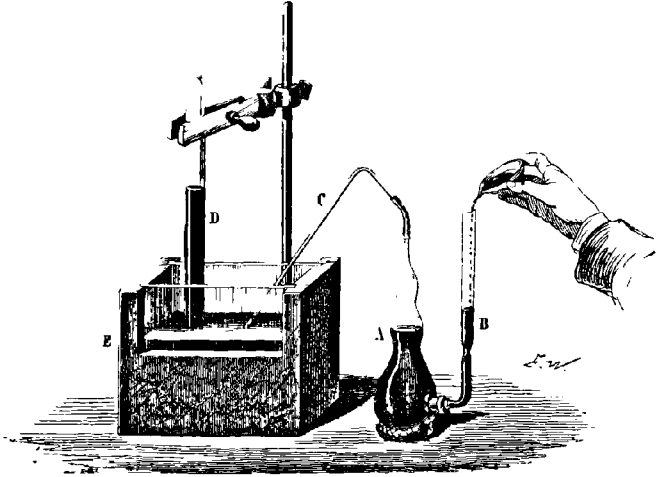


Fig. 35 (1).

puisse observer une ascension notable de la potasse dans le tube recourbé adapté à la partie supérieure du caoutchouc. On enlève l'appareil. On doit avoir bien soin de n'introduire aucune bulle d'air dans l'appareil en versant le mercure.

La totalité du gaz qui était contenu dans l'appareil est passée maintenant dans le tube gradué. Lorsqu'on a commencé à faire passer le gaz nitrogène, le tube à thermomètre était évidemment plein d'air atmosphérique qui a été chassé en même temps dans le tube gradué ; mais cette erreur est compensée par cette circonstance qu'un volume égal de nitrogène est resté dans le tube thermométrique lorsque l'appareil a été enlevé. En se servant de cet appareil et en employant une petite quantité de mercure, on est donc en état, non-seulement d'introduire tout le gaz dans le tube gradué, mais aussi de séparer entièrement le gaz de la dissolution de potasse qui, par la tension de sa vapeur, met obstacle à la détermination exacte du volume du gaz.

Il serait nécessaire d'apporter à cette méthode une légère modification pour qu'elle pût servir à l'analyse des substances liquides qui contiennent du nitrogène. Après avoir introduit le carbonate de protoxyde de manganèse dans le tube à combustion, on y met comme à l'ordinaire un tampon

(1) Le tube C doit généralement pénétrer dans le mercure à une distance plus rapprochée de la cloche D, parce que, sans cela, une partie du gaz pourrait s'échapper au dehors et ne pas pénétrer dans l'éprouvette.

d'amiante : on place dans le tube un deuxième tampon d'amiante à environ 8 à 9 centimètres du premier, de manière qu'il y ait entre les deux un espace vide. Après avoir pesé une petite boule de verre à long col dont l'orifice soit filiforme, on la remplit entièrement de la substance à analyser en laissant toutefois le col effilé vide ; on fait fondre l'extrémité du col et on pèse de nouveau. On introduit dans le tube un peu de bioxyde de cuivre, puis la boule au col effilé, et enfin du bioxyde de cuivre jusqu'à ce que le col effilé de la boule en soit entièrement recouvert. On met alors dans le tube un mélange de 3 parties de bioxyde de cuivre et de 2 parties de bioxyde de mercure en quantité suffisante pour qu'il y en ait 8 grammes pour chaque décigramme de la substance à analyser, de telle sorte que le mélange occupe environ un espace de 25 centimètres. On ajoute une couche de bioxyde de cuivre pur ayant environ 8 centimètres. Le reste du tube est rempli de la manière indiquée précédemment. Après avoir disposé le tube à combustion sur la grille, on chauffe le sel de manganèse comme à l'ordinaire, de manière que, pendant le passage du courant de gaz, la boule de verre reste froide. Le bioxyde de cuivre et le cuivre métallique doivent être chauffés d'abord : on met ensuite du feu autour de la partie du tube où se trouve le mélange, de manière à en chauffer une petite quantité, et en même temps on met un charbon rouge à proximité de la boule de verre. On continue peu à peu à chauffer jusqu'à la boule : cette dernière doit être chauffée de telle manière qu'il se produise un courant de gaz lent, mais constant. Le reste de l'opération est conforme à ce qui a été indiqué précédemment.

Les avantages de la méthode de *Simpson* consistent surtout en ce que la combustion complète de la substance qui contient en même temps du carbone et du nitrogène est assurée, puisqu'elle s'opère dans une atmosphère de gaz oxygène et que la production d'un degré inférieur quelconque d'oxydation du nitrogène est empêchée par la présence des vapeurs de mercure à une température rouge dont le tube est rempli pendant la combustion.

On ne doit pas, dans cette analyse, se servir du bioxyde de mercure du commerce, parce qu'il peut contenir des traces d'acide nitrique. On doit préparer soi-même cet oxyde, de préférence en traitant une dissolution de bichlorure de mercure par un excès de dissolution d'hydrate de potasse et en lavant le précipité par décantation jusqu'à ce que l'eau de lavage cesse de bleuir le papier de tournesol. *Simpson* conseille d'enlever autant que possible le liquide au moyen d'un siphon et d'ajouter au précipité encore humide un peu d'acide phosphorique (préparé par la combustion du phosphore) jusqu'à ce que l'oxyde humide ait pris une réaction nettement acide et l'ait conservée, même après avoir été bien mélangé par agitation. On le dessèche alors en le chauffant assez fortement. L'addition de l'acide phosphorique empêche positivement qu'il ne reste de la potasse libre.

Par ces méthodes, et surtout par la dernière, on peut déterminer avec exactitude la quantité de nitrogène contenue dans toutes les substances nitrogénées et même dans celles qui contiennent le nitrogène à l'état

d'acide nitrique ou à l'état d'ammoniaque. On doit seulement observer que, pour déterminer la proportion de nitrogène contenue dans les nitrates et surtout dans les nitrates alcalins et dans les nitrates alcalino-terreux, on doit les mélanger avec un poids triple de bisulfate de potasse, afin que l'acide nitrique puisse s'en dégager avec facilité et être entièrement décomposé. Le tube, employé pour l'analyse de ces dernières substances, est plus court et la quantité de carbonate de protoxyde de manganèse moindre que pour l'analyse des autres substances nitrogénées.

Détermination des proportions relatives de carbone et de nitrogène contenues dans les substances organiques.

On peut, dans les combinaisons organiques qui contiennent du carbone et du nitrogène, mais surtout dans celles dont la proportion de nitrogène n'est pas trop faible, déterminer la quantité de cet élément en opérant la combustion de cette substance au moyen du bioxyde de cuivre comme celle des substances organiques en général et en déterminant le rapport des volumes du gaz acide carbonique et du gaz nitrogène qui se dégagent. Ce résultat est obtenu en mélangeant avec une grande quantité de bioxyde de cuivre la substance dont le poids n'a pas besoin d'être déterminé exactement, en introduisant le mélange dans un tube à combustion et en plaçant en avant du mélange une couche de bioxyde de cuivre pur, puis de la tournure de cuivre dont on remplit le tube jusqu'à son orifice. Cet orifice est fermé hermétiquement au moyen d'un bouchon percé d'un trou qui le met en communication avec un petit tube à chlorure de calcium auquel est adapté un tube à dégagement dont l'autre extrémité plonge dans une cuve à mercure. Il n'est pas nécessaire de préserver le mélange de toute humidité hygroscopique. Après avoir déterminé, par des chocs réitérés contre un corps dur, la production d'un canal dans le tube à combustion, on place ce dernier sur une grille à analyse ; on porte à une température rouge vif le cuivre métallique, puis le bioxyde de cuivre pur, et on commence à calciner le mélange en partant de la partie postérieure. En commençant la combustion de la substance à cette extrémité, on arrive à chasser l'air atmosphérique de l'appareil. Lorsque le quart environ de la substance nitrogénée a été oxydé, on recueille dans plusieurs tubes gradués les gaz qui se dégagent et on continue à maintenir le tube au rouge tant qu'il se dégage encore du gaz.

Le premier de ces tubes n'est rempli des gaz produits que jusqu'à la moitié à peu près ; on y fait pénétrer quelques bulles d'air atmosphérique pour voir s'il se produit une coloration rouge orangé. Cette coloration indiquerait que les gaz produits contiennent du gaz bioxyde de nitrogène. Si l'on observe cette coloration, non-seulement dans le premier tube, mais aussi dans les suivants, cela prouve que la combustion n'a pas été convenablement opérée : on ne peut, dans ce cas, déduire de l'expérience aucun résultat ; la substance est fréquemment alors de telle nature qu'il

n'est pas possible de déduire de la proportion relative des gaz obtenus par la combustion aucune conclusion positive concernant la quantité de nitrogène contenue dans cette substance. Mais quelquefois aussi la production du gaz bioxyde de nitrogène provient de ce que la substance organique n'a pas été mélangée intimement avec l'oxyde de cuivre ou de ce que la quantité d'oxyde de cuivre employée est trop petite.

Si, au contraire, on n'observe aucune production de vapeurs rouges, ni dans le premier ni dans le second tube, on détermine dans les suivants le volume total du gaz nitrogène et du gaz acide carbonique. On mesure d'abord le volume du gaz après sa dessiccation complète au moyen du chlorure de calcium, et on fait ensuite absorber l'acide carbonique par l'hydrate de potasse. Le gaz qui reste, est du gaz nitrogène pur dont on détermine le volume.

La quantité exacte du nitrogène ne peut être obtenue ainsi que lorsque le rapport du volume du gaz nitrogène et du volume du gaz acide carbonique est le même ou presque le même dans tous les tubes : si, au contraire, le rapport du volume des deux gaz diffère beaucoup dans les différents tubes, cela indique que la substance nitrogénée a été transformée en différents produits volatils avant d'être entièrement brûlée : les résultats obtenus ne peuvent pas être utilisés. On doit alors déterminer par un autre procédé la quantité de nitrogène contenue dans la substance.

Si l'on a déterminé par une autre expérience la quantité d'acide carbonique fournie par la combustion d'un poids déterminé de la substance, il est facile d'obtenir par le calcul la quantité de nitrogène en centièmes.

Si la quantité de nitrogène contenue dans une substance organique est excessivement faible, sa détermination par ce procédé présente une grande incertitude. Cette méthode ne donne, suivant *Liebig*, des résultats certains que pour l'analyse des substances dans lesquelles la quantité du nitrogène n'est pas à la quantité du carbone dans un rapport plus petit que 1 : 8.

Marchand et Delbrück ont proposé d'apporter à cette méthode une modification qui consiste à obtenir un appareil plus complètement exempt d'air que cela n'est possible au moyen d'une machine pneumatique et à éviter ainsi de chasser l'air au moyen des gaz qui se dégagent par la combustion même de la substance. Ces chimistes emploient un tube ordinaire à analyse qui est étiré à l'une de ses extrémités en un tube mince : après avoir placé en avant un tampon d'amiante, on introduit dans le tube le mélange d'oxyde de cuivre et de la substance dont il suffit souvent d'employer une quantité de 0^{gr},02 environ ; on met ensuite dans le tube un nouveau tampon d'amiante, puis on laisse dans le tube un espace vide que l'on fait suivre d'une couche d'oxyde de cuivre calciné, ou bien on ajoute tout de suite de l'oxyde de cuivre dont la couche doit être alors d'autant plus longue : dans tous les cas, la place où le mélange commence, doit être distincte. En avant de l'oxyde de cuivre, se trouve comme à l'ordinaire une couche de cuivre réduit. La partie antérieure du tube est alors

étirée également et la partie effilée est recourbée à angle droit. Il vaut assurément mieux étirer ainsi le tube que de le relier au tube à dégagement au moyen d'un bouchon ou d'un tube de caoutchouc, parce que, d'une part, on est toujours sûr que l'appareil ferme bien, et parce que, d'autre part, le tube peut être plus court et la quantité de substance employée plus faible, puisque le tube peut être chauffé jusqu'à son extrémité : le tube peut être étiré en un tube de la longueur d'un tube barométrique, ce qui peut être obtenu facilement avec un peu d'habitude du maniement du verre, ou bien la partie effilée doit être mise en communication au moyen d'un tube de caoutchouc avec un tube de verre qui soit d'une longueur suffisante pour remplacer la partie qui manque. Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on le remplit d'hydrogène, et, dès qu'on est certain que l'air est entièrement expulsé de l'appareil, on fait fondre l'extrémité du tube à dégagement, ainsi que l'autre extrémité du tube à combustion qui est également étirée et qui est en communication avec l'appareil à hydrogène. On met alors le tube sur une grille à analyse, et, après avoir brisé l'extrémité du tube à dégagement sous le mercure, on commence à chauffer la partie antérieure du tube, en ayant soin d'éviter de chauffer le mélange. L'oxyde de cuivre est réduit avec l'aide de la chaleur par le gaz hydrogène contenu dans le tube et l'absorption de l'hydrogène qui se produit ainsi, fait monter le mercure dans le tube. On continue à chauffer jusqu'à ce que le mercure cesse de monter : le mercure ne s'élève évidemment pas jusqu'à la hauteur barométrique, puisque la vapeur d'eau qui se produit exerce par sa tension une pression sur la colonne de mercure. Lorsque le mercure est monté suffisamment, et lorsque, par suite, il a atteint une hauteur d'environ 70 centimètres, on peut être sûr que l'appareil ne contient pas d'air et ferme bien. On chauffe alors le mélange, et, après avoir laissé se dégager les premières bulles, afin d'être plus certain du résultat, on recueille dans une éprouvette graduée la totalité du gaz qui se dégage. On mesure le volume du mélange gazeux qui a été recueilli et on y introduit un morceau d'hydrate de potasse humide, fondu en forme de boule autour d'un fil mince de platine. Lorsque cette boule de potasse a absorbé l'acide carbonique, on l'enlève et on mesure le volume du gaz nitrogène qui reste. On obtient ainsi le rapport dans lequel le nitrogène se trouve relativement au carbone dans la substance à analyser. La quantité d'acide carbonique ainsi obtenue est ordinairement un peu trop grande, parce que le mélange gazeux recueilli contient de la vapeur d'eau qui est ultérieurement absorbée par l'hydrate de potasse. Pour corriger cette inexactitude provenant de la tension de la vapeur d'eau, on doit dessécher d'abord le gaz recueilli au moyen du chlorure de calcium.—L'avantage de cette méthode réside non-seulement dans la possibilité d'opérer sur de petites quantités de matières, mais aussi dans la grande exactitude des résultats provenant surtout de ce qu'on recueille la totalité du mélange gazeux qui se dégage. En effet, ainsi qu'on l'a déjà indiqué, le rapport des deux gaz peut changer aux différentes périodes de la combustion, de sorte que même lorsqu'on peut

disposer de grandes quantités de matières, cette méthode mérite la préférence sur la précédente.

Gottlieb a modifié légèrement cette méthode. Il emploie une quantité plus grande de substance, s'élevant de 0^{sr},10 à 0^{sr},12, et il introduit le mélange de cette matière avec l'oxyde de cuivre dans un tube à combustion : il place en avant une couche de 5 à 6 centimètres d'oxyde de cuivre pur, puis du cuivre métallique, et enfin une couche de 5 à 6 centimètres de chlorure de calcium fondu grossièrement pulvérisé. On étire ensuite le tube à la partie antérieure et on le fait communiquer avec un tube à dégagement recourbé à angle droit dont la branche la plus longue est d'environ 76 centimètres. La partie postérieure du tube à combustion est étirée comme dans la méthode précédemment décrite et doit être en communication avec un appareil à gaz hydrogène. Après avoir fait passer du gaz hydrogène pendant deux heures dans le tube à combustion, on ferme à la lampe la partie effilée de l'extrémité postérieure du tube à combustion; on chauffe modérément l'oxyde de cuivre et on fait ainsi le vide dans l'appareil. La combustion qui est opérée ensuite, fournit environ 90 à 100 centimètres cubes de gaz entièrement sec dont on emploie à peu près 30 centimètres cubes pour opérer les déterminations de volume et déterminer ainsi le rapport du nitrogène à l'acide carbonique. Le reste peut servir à s'assurer qu'il ne s'est pas produit du bioxyde de nitrogène. Cette méthode permet d'employer une quantité plus grande de substance (si on l'emploie pour opérer sur de petites quantités de substance, la composition du gaz qui reste dans le tube peut souvent ne pas s'accorder entièrement avec celle du gaz recueilli); en outre, par elle on évite la détermination du volume d'abord sur du gaz humide, puis sur du gaz sec, et l'absorption d'une certaine quantité de l'acide carbonique du mélange gazeux par les gouttes d'eau qui se dégagent.

Pour déterminer le rapport du nitrogène au carbone, *Bunsen* emploie une méthode qui diffère des précédentes par le mode d'opérer et qui s'en distingue surtout en ce qu'elle surpasse les autres méthodes par son degré d'exactitude, spécialement pour les substances dont la proportion de nitrogène est relativement grande.

Ce mode d'opérer consiste essentiellement à chauffer jusqu'au rouge la substance à analyser avec du bioxyde de cuivre et du cuivre métallique dans un tube fermé hermétiquement dont on a d'abord chassé l'air, à faire passer dans un tube gradué sur le mercure le gaz obtenu qui est un mélange de nitrogène et d'acide carbonique, et à déterminer le rapport du volume des deux gaz par l'absorption de l'acide carbonique au moyen d'une boule d'hydrate de potasse. Cette méthode présente en outre l'avantage qu'il suffit d'employer une petite quantité de la substance, environ 0^{sr},05.

Pour opérer la combustion de la substance au moyen de l'oxyde de cuivre, on se sert d'un tube très épais, de verre très peu fusible, présentant un diamètre intérieur de 2 centimètres environ. Les plus larges des

tubes ordinaires à combustion de verre de Bohême peu fusible peuvent très bien être employés. Une portion de tube de 40 centimètres environ de longueur est étirée lentement à l'une de ses extrémités que l'on a fait fondre au moyen de la lampe d'émailleur, en ayant soin que, dans la partie conique longue d'environ 11 à 12 centimètres, le verre reste aussi épais que possible. L'extrémité ainsi effilée, après avoir été coupée avec une lime, de manière à n'avoir plus qu'une longueur de 8 à 9 centimètres environ, présente la forme qui est représentée en A dans la figure 36 ci-jointe. Le tube est ensuite étranglé en *a* : on obtient cet étranglement en exposant cette portion du tube à l'action de la partie la plus chaude d'une forte flamme sans étirer davantage le tube, en ayant soin de tourner continuellement : le tube s'affaisse ainsi lentement et prend alors la forme représentée en B. Cette manipulation a pour but de rendre aussi épaisse que possible la partie bombée du tube de verre ainsi que la partie étranglée qui lui sert de terminaison et d'empêcher ainsi que le tube ne se boursoufle en cet endroit, ce qui ne manquerait pas d'arriver, par suite de la grande pression qui se produit à l'intérieur du tube, si l'on se contente de l'étirer simplement à la manière ordinaire. Après avoir nettoyé le mieux possible l'intérieur du tube, en le frottant et le lavant avec de l'éther pour en séparer toute trace de matière grasse, on introduit par l'extrémité large du tube un mélange intime d'environ 5 grammes de bioxyde de cuivre calciné et de 0^{gr},03 à 0^{gr},05 de la substance à analyser qui n'a du reste pas besoin d'être pesée exactement, avec une petite quantité de tournures de cuivre calcinées et réduites de nouveau dans le gaz hydrogène, et on porte le tout aussi rapidement que possible à l'extrémité opposée du tube. On étire ensuite également à la lampe d'émailleur l'autre extrémité du tube à une distance d'environ 18 centimètres de la partie du tube qui a déjà été étirée, et on étrangle, de la même manière que précédemment, la partie étirée en dernier lieu. Il est bon d'observer ici qu'on ne peut pas éviter d'étirer le tube en faisant fondre à l'extrémité ouverte un morceau de verre, parce que, lorsqu'on l'adapte au tube, une petite quantité des gaz de la flamme peut se condenser à l'intérieur du tube dont elle ne pourrait plus être chassée. Le tube doit donc être assez long pour que l'extrémité qui se trouve au delà de la partie à étirer puisse encore bien être prise dans la main. — Les substances liquides et volatiles doivent être introduites dans un petit tube fermé à l'une de ses deux extrémités ou même à ses deux extrémités avant d'être introduites dans le tube à combustion.

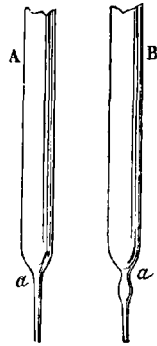


Fig. 36.

Comme les volumes de gaz qui sont obtenus par cette méthode et qui doivent être déterminés, sont très peu considérables, la plus petite quantité d'air atmosphérique mélangé au gaz nitrogène que l'on doit mesurer, pourrait rendre le résultat erroné. Il ne suffit donc pas de chasser sim-

plement l'air contenu dans le tube à combustion en y faisant le vide avant de le faire fondre aux deux extrémités. *Bunsen* le remplit d'hydrogène avant d'y faire le vide. Dans ce but, il le met par l'une de ses extrémités en communication avec un appareil à gaz hydrogène et par l'autre extrémité avec une petite pompe à air. Le gaz hydrogène est desséché au moyen de l'acide sulfurique concentré, passe ensuite par le tube à combustion et sort par le robinet de la pompe que l'on a eu soin d'ouvrir. Lorsqu'on a fait passer ainsi pendant un temps suffisamment long un courant continu de gaz hydrogène dans le tube, et lorsqu'on est certain que tout l'air atmosphérique en est bien expulsé, on ferme le robinet de la pompe; on lie fortement en son milieu le tube de caoutchouc qui établissait la communication du tube à combustion avec l'appareil à gaz hydrogène et on ouvre le flacon de dégagement. [Si, pour cette opération, on se sert de l'appareil décrit dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 791), on n'a besoin que de fermer le robinet de communication.] On étend ensuite le gaz contenu dans le tube au moyen d'une aspiration de la pompe après laquelle on ferme de nouveau le robinet, en sorte que l'on peut, sans craindre le boursoufflement, faire fondre au moyen d'un chalumeau ou d'une flamme de gaz, à l'endroit où elle est étranglée, l'extrémité du tube qui communiquait avec l'appareil à gaz hydrogène, après avoir fait couler l'oxyde de cuivre avec la substance jusqu'au milieu du tube en le penchant et en secouant le tube. Après avoir laissé refroidir lentement dans la flamme l'extrémité fondue, on fait le vide dans le tube aussi complètement que possible et on le ferme de même hermétiquement à l'autre extrémité.

Comme la plupart des combinaisons organiques nitrogénées exigent, pour être brûlées complètement, une température à laquelle le verre commence à se ramollir, les tubes de verre que l'on chaufferait directement à cette température au moyen de charbons incandescents, crèveraient infailliblement par suite de la forte pression que les combinaisons gazeuses produites exercent sur la paroi intérieure. *Bunsen* a obvié à cet inconvénient en plâtrant le tube et en l'enfermant ensuite dans un étui de fer.

On expose le tube ainsi enveloppé à une température rouge, puis on l'ôte de l'étui de plâtre qui l'enveloppe, ce qui exige quelque précaution si l'on ne veut pas briser les extrémités. Le tube doit présenter une surface mate, opaque, pleine de boursouffures : il doit donc avoir été entièrement ramolli. Si l'on a employé une trop grande quantité de substance, ou si la température a été trop élevée pendant la combustion, le tube est souvent boursoufflé en une place.

Le gaz contenu dans le tube dont on brise avec précaution l'une des extrémités sous le mercure, est alors transvasé sous le mercure dans un tube gradué. En général, le gaz se trouve dans le tube à l'état comprimé, de sorte que, lorsqu'on brise la pointe, une partie du gaz s'échappe du tube. Si l'on a opéré la combustion d'une quantité trop petite de substance, on voit au contraire le mercure s'élever dans le tube à combustion. Si ni

L'une ni l'autre de ces circonstances ne se présentent, cela indique ordinairement que le tube a été endommagé, et, en l'examinant bien, il n'est pas rare que l'on trouve en quelque endroit de sa paroi une crevasse qui a été déterminée par la présence d'une bulle d'air enfermée dans la masse du verre.

Après avoir introduit intérieurement une goutte d'eau à l'extrémité supérieure du tube gradué qui doit servir à mesurer le gaz, afin que le gaz que l'on y fait passer et qui est déjà humide, puisse se saturer entièrement d'humidité, on remplit avec soin le tube gradué de mercure au moyen d'un entonnoir, en ayant bien soin d'écartier toute bulle d'air et on y transvase la totalité du gaz contenu dans le tube à combustion que l'on a ouvert sous le mercure. Comme on veut seulement déterminer la proportion relative du gaz acide carbonique et du gaz nitrogène contenus dans le mélange gazeux, il n'est pas nécessaire de vider complètement le tube ; mais il est bon d'employer un volume de gaz aussi grand que possible, surtout dans le cas où le nitrogène ne constitue qu'une petite portion du mélange gazeux.

Lorsque le mélange gazeux a pris la température de l'air ambiant, on en mesure le volume total, puis on introduit sous le mercure dans le mélange gazeux une boule de potasse humide fixée à l'extrémité d'un fil de fer ou de platine, et lorsque l'introduction d'une nouvelle boule de potasse dans le mélange ne détermine plus aucune diminution de volume, on enlève la boule et on détermine le nitrogène qui reste. L'hydrate de potasse a desséché en même temps le gaz : on doit donc tenir compte de cette circonstance en faisant le calcul.

D'après la méthode qui a été proposée d'abord par *Simpson*, on peut opérer au moyen de l'oxyde de mercure la combustion des substances organiques qui contiennent en même temps du carbone et du nitrogène, conformément à ce qui a été indiqué pour la détermination de la quantité totale du nitrogène (page 1037). L'analyse doit être opérée de la manière suivante.

On emploie un tube à combustion d'un verre peu fusible, fermé à l'une de ses extrémités, ayant environ 90 centimètres de long. Dans ce tube, on introduit 8 à 9 grammes de chlorate de potasse préalablement fondu et pulvérisé et on courbe le tube à environ 8 ou 9 centimètres au delà du chlorate, de manière à former un angle obtus conformément à ce qui est représenté dans la figure 37. On pousse à l'intérieur du tube jusqu'à la courbure un tampon d'amiante récemment calciné. Ce tampon doit s'adapter assez exactement, mais permettre cependant le passage du gaz. L'intervalle qui est laissé entre le chlorate de potasse et l'amiante est nécessaire à cause du boursoufflement du premier par l'action de la chaleur. On introduit alors dans le tube environ 2 grammes de bioxyde de mercure, puis un second tampon d'amiante. On mélange ensuite environ 0^{gr},1 de la substance à analyser avec 4^{gr},5 de bioxyde de mercure et 1^{gr},5 de bioxyde de cuivre : ce dernier sert surtout à étendre le mélange.

On introduit ce mélange dans le tube dans lequel il doit former une couche de 16 à 20 centimètres : on y fait entrer un premier tampon d'amiante, puis un second, qui doit être placé à une distance de 5 à 6 centimètres du premier, de manière qu'il reste entre les deux tampons un espace vide. On prépare alors un second mélange contenant environ

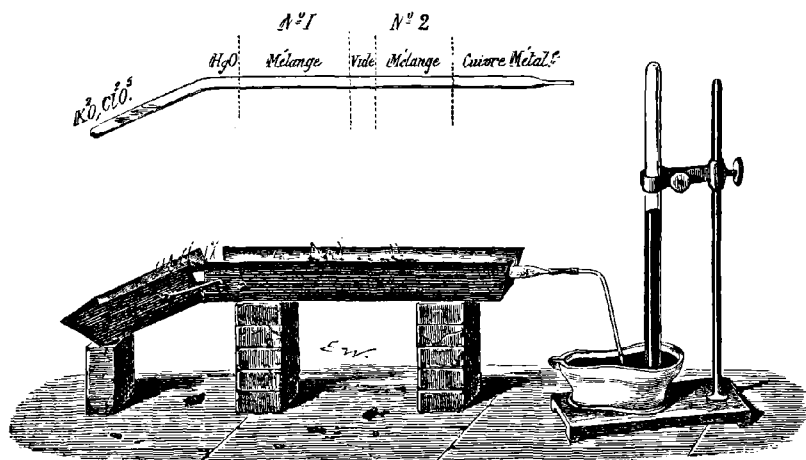


Fig. 37.

3 grammes de bioxyde de mercure, 1 gramme de bioxyde de cuivre et 0^{er},07 de la substance à analyser, que l'on dispose dans le tube de manière qu'il occupe une longueur d'environ 11 à 12 centimètres. On met enfin dans la partie antérieure du tube environ 8 à 10 grammes de cuivre métallique très divisé (obtenu en chauffant le bioxyde de cuivre dans un courant de gaz hydrogène à une température aussi basse que possible); on le sépare du mélange au moyen d'une petite quantité d'amiante et on l'étale en une couche de 16 à 20 centimètres de long.

Le tube ainsi rempli est étiré à son extrémité antérieure en un prolongement effilé de 5 à 8 centimètres de long qui est relié au moyen d'un caoutchouc à un tube à dégagement.

Deux grilles à analyse, reliées par une charnière, sont disposées de manière à former entre elles un angle obtus de même écartement que celui du tube, ainsi que cela est représenté dans la figure 37. Le tube à combustion est alors placé sur la grille de manière que sa partie antérieure dépasse la grille d'environ 3 centimètres. Cette précaution est indispensable pour que la communication au moyen du tube de caoutchouc reste en bon état: en effet, la partie étroite du tube à combustion s'échauffe déjà fortement pendant la combustion, parce qu'il s'y condense une grande quantité de vapeurs mercurielles.

Après avoir plongé le tube à dégagement dans une cuve sous le mercure, on chauffe avec précaution le chlorate de potasse, de manière à obtenir un

dégagement de gaz qui soit rapide, mais qui ne soit pas tumultueux. Au bout de quelque temps, on chauffe aussi le bioxyde de mercure qui n'est pas mélangé de matière organique, afin qu'une petite quantité d'oxygène soit également mise ainsi en liberté et chasse complètement l'air atmosphérique qui est resté ainsi dans les intervalles. Lorsque le chlorate de potasse est presque épuisé, on porte le tube au rouge à partir de son extrémité fermée jusqu'à la courbure et on le maintient à cette température pendant toute l'opération pour éviter la distillation en sens contraire des produits de décomposition qui prennent naissance par l'action de la chaleur sur la substance organique nitrogénée.

Lorsque l'air atmosphérique a été ainsi complètement chassé du tube et remplacé par du gaz oxygène, on passe d'abord à la combustion du mélange n° 2, et on laisse les produits gazeux passer au travers du mercure et se dégager dans l'air sans les recueillir. La combustion s'opère de la manière suivante :

L'espace vide qui est préservé contre la chaleur aux deux extrémités par un écran de tôle, afin que la chaleur ne se communique pas aux mélanges qui contiennent la matière nitrogénée, est soumis d'abord à l'action de la chaleur ; puis on chauffe le cuivre métallique. On porte rapidement ce dernier au rouge intense, et aussitôt que l'absorption de l'oxygène par le cuivre a permis d'observer une élévation du mercure dans le tube à dégagement, on chauffe une petite quantité du mélange n° 2 en commençant par la partie antérieure et en préservant le reste au moyen d'un écran. On continue à opérer la combustion de tout le mélange n° 2, en reculant l'écran, de manière qu'une petite quantité seulement de ce mélange soit exposée au feu. L'espace vide et le cuivre métallique doivent être maintenus au rouge pendant toute la durée de la combustion ; cette précaution est nécessaire pour l'espace vide, afin que, lorsqu'on chauffe le mélange n° 2, il ne puisse distiller en sens contraire du côté de 1 aucun produit de décomposition dans lequel le rapport du carbone au nitrogène pourrait différer de celui qui existe dans la substance originaire.

L'oxygène a été chassé par la combustion du mélange n° 2, de la partie du tube à combustion qui se trouve en avant du cuivre métallique, ainsi que du tube à dégagement. L'oxygène qui se trouve en arrière du cuivre, n'exerce aucune influence nuisible sur la marche de l'opération ; en effet, il ne peut pas dépasser le cuivre porté au rouge. Il est remplacé par un mélange gazeux de la même composition que celui qui se produit par la combustion du mélange placé en arrière. Comme le tube à combustion est alors dans un état convenable, on peut laisser l'action du feu s'étendre au mélange n° 1 et recueillir les produits gazeux.

La combustion de ce mélange doit être effectuée de la manière suivante : Un tube gradué d'une contenance de 200 centimètres cubes environ est rempli de mercure et retourné sous le mercure dans la cuve, après avoir été débarrassé de toute bulle d'air qui pourrait y être restée adhérente. Aussitôt que le dégagement de gaz produit par le mélange n° 2 a cessé,

on place l'orifice du tube à dégagement sous le tube gradué. Avant de remplir ce dernier, il est nécessaire d'humecter sa surface intérieure avec une goutte d'eau, afin que le gaz qui y sera recueilli, soit saturé d'humidité.

La combustion du mélange n° 1 doit être conduite de manière à donner un courant de gaz qui soit lent, mais non interrompu. Lorsque la combustion est terminée, on chauffe le bioxyde de mercure, exempt de substance organique, qui a été placé dans le tube à combustion, afin que le gaz oxygène qui se dégage, chasse les dernières portions de gaz dans le tube gradué. Lorsque l'opération est terminée, on transporte le tube gradué dans une cuve à mercure à parois de verre.

Au bout de six à sept heures, on détermine le volume du gaz. L'acide carbonique est ensuite absorbé au moyen d'une boule d'hydrate de potasse préalablement humectée et le volume du gaz nitrogène sec est déterminé.

L'avantage de cette méthode de *Simpson* consiste surtout en ce qu'elle permet de recueillir presque la totalité du gaz produit par la combustion du mélange n° 1 en sorte que l'on obtient non-seulement la proportion relative du carbone et du nitrogène, mais que la presque totalité même de ces deux gaz peut encore être déterminée. Lorsque la combustion est terminée, il reste bien dans le tube à dégagement une petite quantité de gaz qui n'a pas été chassée par le gaz oxygène dans le tube gradué; mais elle est compensée par ce fait que le tube à dégagement était rempli de gaz provenant de la combustion du mélange n° 2 placé à la partie antérieure du tube, lorsque la combustion du mélange n° 1 placé à la partie postérieure du tube a commencé, et que ce gaz a été chassé dans le tube gradué.

Cette méthode se prête surtout bien à l'analyse des substances nitrogénées provenant de substitutions comme le coton-poudre. La combustion du carbone de ces substances ne peut pas être bien opérée au moyen du bioxyde de cuivre par les méthodes de *Dumas*, de *Liebig* et de *Bunsen*.

Détermination de la somme des volumes du gaz nitrogène et du gaz acide carbonique dans l'analyse des substances qui contiennent en même temps du nitrogène et du carbone.

Lorsqu'une substance nitrogénée, en se décomposant, donne du gaz nitrogène et du gaz acide carbonique, ou du gaz nitrogène seul, on peut, après avoir dans le premier cas déterminé par une des méthodes indiquées la proportion relative du gaz acide carbonique et du gaz nitrogène, ou bien obtenu par une combustion la quantité d'acide carbonique, arriver à une confirmation du résultat obtenu par l'expérience suivante qui donne le volume total des gaz obtenus.

Le tube gradué *a* (fig. 38) dans lequel le mélange gazeux doit être recueilli, est placé dans un vase de verre *b* qui est rempli de mercure. Le tube à dégagement *c* qui conduit le gaz dans le tube gradué, est formé de deux

branches verticales parallèles dont l'une possède à peu près la longueur du tube gradué et se trouve à l'intérieur de ce tube, tandis que l'autre se trouve à l'extérieur. Après avoir rempli de mercure le vase de verre *b*, on plonge le tube gradué avec le tube à dégagement dans le mercure de manière qu'ils y pénètrent jusqu'aux trois quarts de leur longueur. On fixe le tube de verre dans sa nouvelle position au moyen d'un appareil disposé comme dans la fig. 38, qui permet de le soulever ou de l'abaisser à volonté. Le tube à combustion *e* qui contient un mélange intime d'un poids déter-

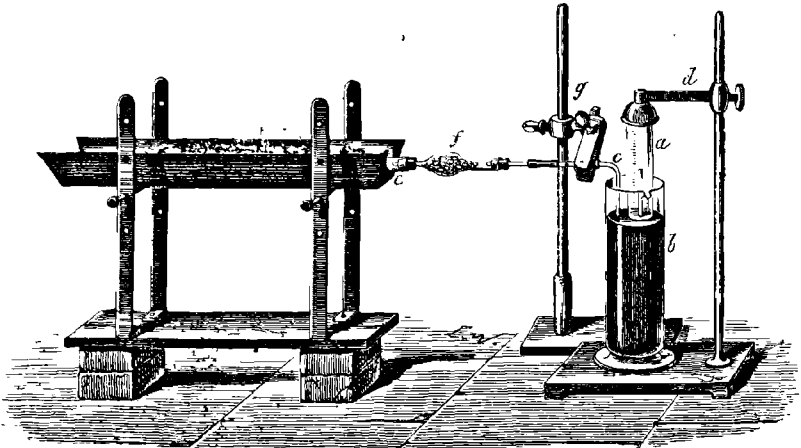


Fig. 58.

miné de la substance nitrogénée à analyser et de bioxyde de cuivre, est mis en communication avec un tube à chlorure de calcium *f*, et relié, par l'intermédiaire de ce dernier, au moyen d'un tube de caoutchouc avec le tube à dégagement *c* qui est fixé entre les branches de la pince à support *g*. On met alors le mercure au même niveau dans le vase de verre *b* et dans le tube gradué *a* et on détermine le volume de l'air atmosphérique qui y est enfermé. On chauffe alors avec précaution le tube à combustion. Le gaz qui se dégage, déprime le mercure dans le tube gradué *a* et on doit peu à peu élever dans la même proportion le bras du support *d*, afin que le niveau du mercure reste suffisamment égal à l'intérieur et à l'extérieur du tube. Lorsque la décomposition est terminée, on enlève le feu et, après avoir laissé complètement refroidir le gaz, on met le mercure exactement au même niveau à l'intérieur et à l'extérieur du tube *a*. Il est évident que le volume du gaz qui est entré dans le tube gradué pendant l'opération, représente exactement la totalité du gaz qui s'est produit par la décomposition, lorsqu'on a eu soin de laisser, après l'expérience, la température s'abaisser au point où elle était avant l'expérience. Si, par une autre opération, on a trouvé la proportion relative entre le gaz nitrogène et le gaz acide carbonique, on peut facilement, en partant de la somme des volumes

des deux gaz ainsi obtenus, déduire par le calcul les quantités absolues du nitrogène et du carbone.

Il est nécessaire, dans cette expérience, de chauffer le tube à combustion avec soin et de le laisser refroidir avec beaucoup de précaution, afin qu'il ne se casse pas pendant le refroidissement. En outre le verre du tube à combustion doit être de bonne qualité, afin qu'il puisse supporter l'action de la chaleur sans se ramollir. Lorsque l'appareil est formé de plusieurs pièces, il est difficile que toutes les jointures soient bien hermétiques. *Gay-Lussac*, qui s'est servi le premier de cet appareil, faisait pénétrer le tube à chlorure de calcium dans la partie antérieure du tube à combustion et reliait immédiatement le premier au tube à dégagement *c* au moyen d'un bouchon percé d'un trou, ce que l'on doit évidemment conseiller de faire. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de dessécher avec beaucoup de soin l'oxyde de cuivre que l'on doit employer.

- Dosage du nitrogène à l'état d'ammoniaque.

La méthode qui consiste à transformer en ammoniaque le nitrogène des substances qui contiennent en même temps du carbone et à déterminer la quantité de cette ammoniaque qui s'est produite, a été proposée par *Will* et *Varrentrapp*. Elle a pour point de départ ce fait que, lorsqu'on calcine les substances organiques nitrogénées avec un excès d'hydrate alcalin ou d'hydrate alcalino-terreux, le nitrogène se transforme complètement en ammoniaque aux dépens de l'hydrogène de l'eau contenue dans les bases, tandis que le carbone est oxydé par l'oxygène de cette eau et transformé ainsi en acide carbonique qui reste combiné avec la base employée (ANALYSE QUALITATIVE, p. 825). Le mélange ne prend donc pas une coloration noirâtre par la calcination, lorsqu'on a employé une quantité suffisante de l'hydrate de la base forte.

On se sert, pour l'analyse des substances organiques par cette méthode, du mélange, désigné sous le nom de *chaux sodée*, qui est préparé en éteignant de la chaux vive avec une dissolution d'hydrate de soude dont on doit employer une quantité suffisante pour qu'il se trouve une partie d'hydrate de soude solide pour deux parties de chaux anhydre. On chauffe ensuite le tout jusqu'au rouge sombre dans un creuset de Hesse, et on réduit la masse encore chaude en une poudre assez fine qui est conservée dans des flacons bien fermés. — Il est nécessaire de s'assurer que l'hydrate de soude employé ne contient aucune trace d'acide nitrique, ce qui arrive malheureusement quelquefois pour l'hydrate de soude du commerce; on doit en outre conseiller de le calciner légèrement avant de l'employer pour en chasser les traces d'ammoniaque qui ont pu s'y condenser lorsqu'il a été conservé pendant longtemps.

On mélange intimement un poids déterminé, environ 0^{gr},2 à 0^{gr},5, de la substance à analyser, dans un mortier avec une quantité de chaux sodée suffisante pour que le mélange remplisse un peu plus de la moitié du tube

à combustion *ab* (fig. 39). Cetube *ab* est étiré à son extrémité postérieure en une pointe qui est courbée vers le haut et dont l'orifice est fondu. On remplit presque entièrement le reste du tube de chaux sodée pure dont on s'est servi d'abord pour nettoyer le mortier. A l'extrémité *b*, on place une petite quantité d'amiante; on secoue légèrement le tube pour produire à sa partie supérieure un canal, et on le met en communication au moyen d'un bouchon avec l'appareil à boules *c*. Cet appareil est rempli d'acide chlorhydrique d'une pesanteur spécifique de 1,13, jusqu'à la hauteur indiquée dans la figure 39. On place le tube à combustion sur une grille à ana-

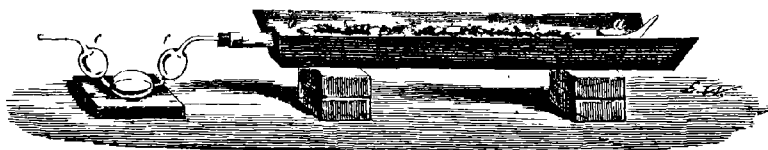


Fig. 39.

lyse; on chasse un peu d'air de l'appareil en approchant de la boule postérieure *c* un charbon incandescent, et on peut s'assurer par l'ascension produite par le refroidissement de la liqueur dans la boule que l'appareil est fermé hermétiquement. On chauffe d'abord la partie antérieure du tube de verre en *b* à l'endroit où se trouve la chaux sodée pure. On entoure ensuite peu à peu de charbons incandescents la partie postérieure du tube et on opère en général comme dans les combustions des substances organiques au moyen de l'oxyde de cuivre dont il sera question en détail dans le chapitre suivant. Le tube est chauffé de manière qu'il se produise un courant continu de gaz; il se dégage du gaz hydrogène libre et du gaz ammoniac; ce dernier est rapidement absorbé par l'acide chlorhydrique. On n'a pas à craindre que, par un dégagement rapide, le gaz ammoniac passe au travers de l'appareil *c* sans être absorbé. Lorsque le dégagement de gaz cesse, le tube étant porté au rouge vif, et lorsque la masse paraît alors blanche, on casse en *a* la pointe du tube à combustion et on aspire de l'air atmosphérique par l'appareil *c*, afin que tout le gaz ammoniac qui se trouve encore dans le tube à combustion, se rende dans l'appareil à boules et se dissolve dans l'acide.

Comme dans les substances organiques très nitrogénées qui, en se décomposant, donnent par suite naissance à une très grande quantité d'ammoniaque, il peut arriver que l'acide absorbe l'ammoniaque avec une force telle qu'une petite quantité d'acide puisse arriver dans le tube à combustion, on peut, en mélangeant une substance de cette nature avec de la chaux sodée, ajouter un poids égal de sucre pur. Ce sucre, en se décomposant, ne produit que du gaz hydrogène qui étend le gaz ammoniac.

Les substances volatiles nitrogénées sont pesées dans de petites ampoules de verre, qui sont placées entre deux couches de chaux sodée. On opère ici de la même manière que pour l'analyse des substances organiques liquides exemptes de nitrogène, dont il sera question dans le chapitre suivant.

Lorsque la décomposition est complètement opérée, on transvase le contenu de l'appareil *c* dans une petite capsule de porcelaine, et on lave l'appareil *c* avec de l'alcool auquel on a ajouté un peu d'éther. On ajoute un excès de chlorure de platine; on évapore au bain-marie et on verse sur le résidu de l'alcool contenant de l'éther, puis on lave également avec de l'alcool contenant de l'éther ce résidu que l'on a porté sur un filtre. Si, lorsqu'on verse de l'alcool contenant de l'éther sur le résidu de l'évaporation, ce résidu n'est pas fortement coloré, cela indique que la quantité de chlorure de platine employée n'a pas été suffisante et que toute l'ammoniaque n'a pas été précipitée. On peut dessécher à 100 degrés le chlorure ammoniaco-platinique, en déterminer le poids et déduire de ce poids la quantité de nitrogène de la substance organique, ou bien calciner le sel et déduire également du poids du platine qui reste comme résidu la quantité de nitrogène contenue dans la substance organique. Dans le dernier cas, il n'est pas nécessaire d'employer un filtre pesé d'avance. La calcination du sel doit être opérée de la manière décrite, page 346.

Les résultats qui sont obtenus ainsi, sont presque toujours exacts. Quelquefois seulement, il se produit une perte qui est du reste excessivement faible, lorsque les vapeurs ammoniacales sont mélangées avec une trop grande quantité d'hydrogène et passent trop rapidement au travers de l'acide chlorhydrique; une petite quantité d'ammoniaque échappe alors à l'action absorbante de l'acide chlorhydrique. On peut quelquefois obtenir un léger excès lorsque la décomposition de la substance organique n'a pas été complètement opérée, et lorsqu'il a distillé des combinaisons huileuses de carbone et d'hydrogène qui peuvent augmenter le poids du chlorure ammoniaco-platinique. On obtient, dans ce cas, un meilleur résultat, en déduisant par le calcul la quantité de nitrogène de la quantité de platine obtenue par la calcination. — On évite autant que possible la production de cette combinaison huileuse, en maintenant au rouge pendant toute l'expérience la chaux sodée placée à la partie antérieure du tube.

Les substances organiques non nitrogénées ne donnent par cette méthode aucune trace d'ammoniaque lors même que, pendant la calcination, il y aurait de l'air atmosphérique dans le tube à combustion. En effet, la température à laquelle on doit chauffer, n'est pas suffisante pour que le carbone puisse s'unir avec le nitrogène de l'air et former ainsi du cyanogène qui, par l'action de la chaux sodée, donnerait de l'ammoniaque.

Peligot a légèrement modifié cette méthode, au point de vue de son application à l'industrie et surtout à l'agriculture. Il fait passer au travers d'une dissolution étendue d'acide sulfurique d'une force déterminée les vapeurs qui se sont produites par la décomposition de la substance organique nitrogénée au moyen de la chaux sodée, et détermine ensuite la quantité d'acide libre au moyen d'une dissolution de soude d'une force déterminée; de cette quantité d'acide libre, il déduit la quantité d'ammoniaque.

Au lieu d'une dissolution normale d'acide sulfurique, on peut se servir dans le même but d'une dissolution normale d'acide chlorhydrique.

Une autre modification qui a été apportée à cette méthode par *Péligot*, consiste à remplacer par des tubes de tôle, les tubes de verre dans lesquels on opère la combustion. Pour éviter de faire passer un courant d'air dans le tube après la combustion, on place à l'extrémité postérieure, qui est fermée au moyen d'un bouchon de fer, une petite quantité d'acide oxalique qui, par sa calcination en présence de la chaux sodée, donne naissance à un dégagement d'hydrogène au moyen duquel l'ammoniaque qui se trouve dans le tube, peut être chassée.

La méthode de *Will* et de *Varrentrapp* est actuellement d'un emploi presque général pour la détermination du nitrogène dans les substances qui en contiennent, parce qu'elle convient en effet très bien pour remplir le but proposé. Elle donne des résultats exacts en un temps aussi court que possible. On peut s'en servir pour déterminer le nitrogène, non-seulement dans les substances carbonées qui contiennent du nitrogène, mais aussi dans les substances nitrogénées qui ne contiennent pas de carbone, pourvu que l'on ajoute à la substance un peu de sucre pur. Elle cesse seulement d'être convenable pour l'analyse des substances qui contiennent le nitrogène à l'état de combinaison avec l'oxygène et pour les substances qui résultent de l'action de l'acide nitrique sur les composés organiques et contiennent le nitrogène à l'état d'acide nitrique ou de degré inférieur d'oxydation du nitrogène. La quantité d'hydrogène qui devient libre par la décomposition de ces substances, n'est pas suffisante pour opérer la transformation de tout le nitrogène en ammoniaque. On obtient une quantité d'ammoniaque d'autant plus grande que l'on ajoute plus de sucre; mais le résultat ne présente de certitude dans aucun cas. Dans les combinaisons nitrogénées, préparées par *Griess*, le nitrogène ne peut pas non plus être déterminé par cette méthode parce qu'elles donnent naissance par l'action de la chaleur à un dégagement de nitrogène avant même d'avoir été soumises à l'action de la chaux sodée. D'autre part, on n'obtient souvent pas d'ammoniaque par la calcination de certaines substances nitrogénées avec la chaux sodée; mais on obtient des bases volatiles nitrogénées, exemptes d'oxygène, qui jouissent de la propriété de former avec l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine des sels doubles analogues à ceux que forme l'ammoniaque. Si donc on considérait le sel platinique obtenu comme du chlorure ammoniaco-platinique et si on en déterminait le poids, on commettrait une erreur. En déduisant par suite la quantité du nitrogène de la quantité de platine obtenue par la calcination, on évite une faute, puisque, dans les sels doubles que les chlorures des bases volatiles forment avec le chlorure de platine, il existe comme dans le sel ammoniaco-platinique un équivalent de nitrogène pour 1 équivalent de platine. On doit cependant observer que quelques-unes des bases volatiles donnent des sels platiniques doubles qui sont plus solubles dans l'alcool que le chlorure ammoniaco-platinique. Ces sels doubles sont du reste

ordinairement insolubles dans l'éther qui contient une petite quantité d'alcool.

DOSAGE DU CYANOGENÈ.

L'analyse des combinaisons du cyanogène présente dans beaucoup de cas de grandes difficultés. Non-seulement la quantité du cyanogène qui se trouve dans ces combinaisons, est difficile à déterminer, mais il en est de même de la quantité du métal qui est combiné avec le cyanogène. Dans beaucoup de combinaisons du cyanogène, la présence du métal ne peut pas être reconnue au moyen des réactifs même les plus sensibles (ANALYSE QUALITATIVE, p. 729), et on ne réussit souvent à y reconnaître la présence du métal qu'après y avoir complètement décomposé le cyanogène.

Les combinaisons du cyanogène présentent en outre des caractères chimiques si variables, qu'on ne peut donner aucune règle générale pour la détermination du cyanogène dans ses combinaisons.

Dosage du cyanogène à l'état gazeux.

Le gaz cyanogène est absorbé par une dissolution d'hydrate de potasse et peut ainsi être déterminé en volume. Il est également absorbé par le bioxyde de mercure humide, mais sa séparation n'est complète qu'au bout d'un temps assez long : toutefois il peut ainsi être séparé de beaucoup d'autres gaz.

Dosage du métal contenu dans une combinaison du cyanogène par la destruction du cyanogène qui est combiné avec le métal.

Pour pouvoir déterminer avec certitude la quantité des métaux qui sont combinés avec le cyanogène, il est nécessaire, dans la plupart des cas, de décomposer ou de chasser d'abord complètement le cyanogène qui était contenu dans la combinaison ; on peut ensuite déterminer par les méthodes qui ont été décrites précédemment la quantité du métal qui était combiné avec le cyanogène.

La décomposition du cyanogène qui peut être à l'état de combinaison simple ou double, peut être opérée de différentes manières.

La méthode qui est employée le plus ordinairement, consiste à calciner la combinaison du cyanogène au contact de l'air ; le cyanogène est ainsi décomposé, s'oxyde, et le métal qui était combiné avec le cyanogène, reste comme résidu à l'état d'oxyde. Si la combinaison du cyanogène contient du cyanure de potassium, ce dernier se transforme en carbonate de potasse. Toutefois il faut souvent une chaleur bien soutenue et longtemps prolongée pour décomposer entièrement le cyanogène. Plusieurs combinaisons du cyanogène se transforment par l'action d'une température élevée en combinaisons du paracyanogène qui ne sont souvent décomposées que par une calcination longtemps prolongée au contact de l'air. Lorsque le cyanure d'argent, par exemple, est calciné au contact de l'air,

il donne d'abord du paracyanure d'argent, et c'est seulement par une calcination soutenue au rouge intense qu'il est possible d'obtenir de l'argent pur. — En outre, les creusets de platine sont attaqués d'une manière qui est loin d'être insignifiante, lorsqu'on y opère le grillage des combinaisons du cyanogène, surtout si elles contiennent du cyanure de potassium. Lorsqu'on veut par suite déterminer dans une combinaison du cyanogène les métaux qui s'y trouvent, la méthode qui consiste à détruire le cyanogène de cette combinaison par la calcination au contact de l'air à une température élevée, ne convient pas très bien et ne peut être employée avec avantage que dans des cas rares.

Une méthode très convenable pour décomposer les combinaisons du cyanogène consiste dans l'emploi de l'acide sulfurique concentré. Si ces combinaisons sont traitées à l'état pulvérulent dans une capsule de platine ou dans un grand creuset de platine par de l'acide sulfurique concentré qui soit étendu d'une petite quantité d'eau et si on chauffe assez longtemps et assez fortement pour que tout l'acide sulfurique libre soit chassé, le cyanogène est complètement décomposé et la masse qui reste comme résidu, est du sulfate d'oxydes métalliques. On doit du reste opérer exactement comme il vient d'être indiqué. Plusieurs combinaisons du cyanogène, chauffées avec de l'acide sulfurique concentré, s'y dissolvent en donnant une liqueur claire, qui, traitée par une petite quantité d'eau, laisse déposer un précipité blanc; ce précipité est une combinaison de l'acide sulfurique avec la combinaison du cyanogène et peut se dissoudre dans une grande quantité d'eau. C'est seulement lorsqu'on a chassé par l'action de la chaleur l'excès d'acide sulfurique de la dissolution de la combinaison dans l'acide sulfurique concentré que l'on peut être sûr que le cyanogène est complètement décomposé.

Lorsque les oxydes des métaux qui restent après ce traitement à l'état de sulfates sont du nombre des bases faibles, les substances obtenues peuvent perdre partiellement ou même entièrement leur acide sulfurique, lorsqu'on chauffe trop longtemps et trop fortement. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on traite ainsi par l'acide sulfurique le bleu de Prusse; le sulfate de sesquioxyde de fer qui reste comme résidu lorsqu'on n'a pas chauffé trop fortement, est traité par l'eau; cette eau le décompose, et il reste comme résidu un sel basique de couleur brune qui est dissous par l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur complètement claire dont on peut précipiter le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque.

Si l'on traite de la manière indiquée par l'acide sulfurique concentré les combinaisons que le cyanure et le cyanide de fer forment avec le cyanure de potassium, on obtient des combinaisons du sulfate acide de potasse avec le sulfate de sesquioxyde de fer qui se dissolvent dans l'eau, avec une excessive lenteur, sans se décomposer; leur dissolution peut cependant être accélérée en faisant digérer à chaud avec de l'acide chlorhydrique étendu la masse blanche qui avait été obtenue.

Toutes les combinaisons du cyanogène, tant simples que doubles, sont transformées en sulfates par le traitement au moyen de l'acide sulfurique concentré ; il en est du moins ainsi de toutes celles qui ont été analysées par ce moyen. Après la décomposition, on peut, dans tous les cas, déterminer avec exactitude la quantité des oxydes obtenus par les méthodes indiquées précédemment. Le cyanure d'argent est également transformé en sulfate acide d'argent par le traitement au moyen de l'acide sulfurique. Cependant le mercure n'est pas obtenu en totalité à l'état de sulfate de mercure par la décomposition du cyanure de mercure au moyen de l'acide sulfurique concentré, parce que la volatilisation de l'acide sulfurique entraîne celle d'une certaine quantité de mercure.

Le nitroprussianure de potassium et les rhodanures, notamment le rhodanure de potassium, sont décomposés, comme les combinaisons du cyanogène, lorsqu'on les chauffe avec l'acide sulfurique concentré.

Les combinaisons du cyanogène peuvent encore être décomposées complètement en les faisant fondre dans un creuset de platine avec du sulfate acide d'ammoniaque ; mais l'emploi de ce sel ne présente aucun avantage sur celui de l'acide sulfurique concentré. Lorsqu'on chauffe les combinaisons du cyanogène avec ce dernier, l'opération marche plus tranquillement et la perte par soubresauts est moins à craindre.

On peut aussi arriver facilement à la décomposition complète des cyanures en les faisant fondre avec du sulfate acide de potasse ; mais l'emploi de ce sel ne doit pas être préféré à l'emploi de l'acide sulfurique et doit être rejeté lorsqu'on veut opérer l'analyse des cyanures doubles qui contiennent du cyanure de potassium.

Le sulfate de bioxyde de mercure peut au contraire être employé avec avantage pour opérer la décomposition des combinaisons du cyanogène. On mélange le sel avec la combinaison du cyanogène et on chauffe le mélange au rouge dans un creuset de platine jusqu'à ce que tout le mercure se soit volatilisé et jusqu'à ce que le poids du creuset ne diminue plus. Au lieu du sulfate neutre de bioxyde de mercure, on peut employer le sel basique de couleur jaune (que l'on désigne sous le nom de *turbith minéral*), dont on emploie une quantité quintuple de celle de la substance à analyser. Par suite de l'élévation de la température, la masse est sujette, lorsqu'on a employé des cyanures doubles qui contiennent du cyanure de potassium, à un léger boursoufflement qui provient de la décomposition du sulfate acide de potasse formé ; on doit par suite recouvrir le creuset avec un couvercle concave.

Pour chasser l'acide sulfurique libre, on emploie ordinairement vers la fin de l'opération une petite quantité de carbonate d'ammoniaque. Les métaux qui étaient combinés avec le cyanogène, restent à l'état d'oxydes. Si l'on a décomposé de cette manière les combinaisons du cyanure de potassium avec le cyanure et le cyanide de fer, et si l'on n'a pas employé de carbonate d'ammoniaque, la dissolution de sulfate de potasse que l'on obtient en versant de l'eau sur la masse calcinée, contient une petite quan-

tité de sesquioxyde de fer et donne, par l'évaporation, et la calcination, un sel brun rougeâtre, ce qui n'a pas lieu lorsqu'on emploie du carbonate d'ammoniaque. Dans le dernier cas, le fer reste, après le traitement par l'eau, à l'état de sesquioxyde de fer pur qui ne contient pas de potasse; on n'a pas besoin de le dissoudre dans un acide pour le précipiter ensuite de la dissolution par l'ammoniaque, si l'on n'a pas opéré la calcination à une température trop élevée comme celle du rouge-blanc.

Ces méthodes sont plus convenables pour chasser le cyanogène de ses combinaisons et pour le décomposer, que les autres qui ont été ou proposées ou employées pour le même but. On mélange la combinaison du cyanogène avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalins, et on introduit ce mélange par petites quantités dans un creuset de platine chauffé, puis on fait fondre le tout. Il faut opérer avec beaucoup de précaution; en effet la réaction est très vive, surtout lorsque la combinaison contient du cyanure de potassium. On peut bien amoindrir beaucoup la force de la réaction en mélangeant le nitrate alcalin avec une très grande quantité de carbonate alcalin; mais, dans tous les cas, cette méthode vient bien après les méthodes décrites plus haut; en effet, elle ne permet pas de déterminer les métaux alcalins des cyanures.

On ne doit pas conseiller davantage d'employer la méthode qui consiste à décomposer la combinaison du cyanogène avec le triple ou le quadruple d'un mélange de trois parties de sulfate d'ammoniaque et d'une partie de nitrate d'ammoniaque; en effet il n'y a aucun inconvénient à opérer la combustion, sans nitrate d'ammoniaque, avec du sulfate d'ammoniaque pur ou mieux avec de l'acide sulfurique pur. On a employé aussi le nitrate d'ammoniaque pur ou le nitrate de protoxyde de mercure pour opérer la décomposition des combinaisons du cyanogène, et surtout des combinaisons du cyanogène qui contiennent des métaux alcalins; mais toutes ces méthodes dans lesquelles il se produit une détonation plus ou moins vive qui peut déterminer une perte, sont bien inférieures à la méthode qui consiste à décomposer simplement par l'acide sulfurique la combinaison du cyanogène.

On peut, dans les combinaisons du cyanogène qui résistent à l'action destructrice des acides, décomposer ou chasser le cyanogène en les traitant par le chlore. On chauffe la combinaison à l'état solide dans un courant de gaz chlore, ou bien on l'évapore jusqu'à siccité avec de l'eau régale. Si les chlorures des métaux qui entrent dans la combinaison, sont réductibles par le gaz hydrogène, on peut facilement en déterminer ainsi la quantité. La réduction des chlorures par le gaz hydrogène s'opère par la méthode décrite page 105. *Rammelsberg* a analysé de cette manière les combinaisons doubles des cyanures d'or, de platine, de palladium et d'iridium avec les cyanures alcalins. Après le traitement par le chlore ou par l'eau régale et la réduction ultérieure par l'hydrogène, le métal réduit est séparé au moyen de l'eau du chlorure alcalin produit qui n'est pas modifié par le gaz hydrogène. Pour opérer la réduction par le gaz hydrogène, on

doit employer une température aussi basse que possible, afin d'éviter la volatilisation du chlorure alcalin. Les combinaisons du chlore avec la plupart des métaux nobles sont décomposées par le gaz hydrogène, même au rouge faible.

On peut transformer en chlorures la plupart des combinaisons du cyanogène en les mélangeant avec du chlorure d'ammonium et en calcinant le mélange dans un creuset de porcelaine couvert. La transformation s'opère plus facilement que par le traitement au moyen du gaz chlore ou au moyen de l'eau régale. Si l'on décompose de cette manière les combinaisons du cyanure de potassium avec les cyanures de fer, il se volatilise du protochlorure et du sesquichlorure de fer. Mais lorsque la décomposition du mélange a été opérée dans un creuset de porcelaine dans lequel on fait passer un courant d'hydrogène, en se servant de l'appareil représenté page 105, on obtient du chlorure de potassium et du fer métallique qui peuvent être séparés au moyen de l'eau. Si l'on dissout cependant ce fer métallique dans l'acide chlorhydrique, il laisse un faible résidu charbonné. — Les résultats qui sont obtenus par cette méthode, sont du reste très exacts. Les combinaisons doubles que le cyanure de potassium forme avec le cyanure de nickel et avec le cyanure de cobalt, peuvent être décomposées encore plus complètement par cette méthode ; il en est de même des combinaisons que le cyanure de potassium forme avec le cyanure de cuivre. Lorsque, après avoir mélangé toutes ces combinaisons salines avec du chlorure d'ammonium, on les chauffe pendant environ un quart d'heure dans un courant de gaz hydrogène, l'eau enlève du chlorure de potassium à la masse refroidie et le résidu contient à l'état métallique le métal du cyanure qui était combiné avec le cyanure de potassium. On peut, après l'avoir calciné pendant un peu de temps dans un courant de gaz hydrogène et l'avoir lavé, en déterminer la quantité. L'analyse de ces combinaisons par cette méthode est terminée en peu de temps et donne des résultats très précis. Outre les cyanures que nous avons indiqués, un grand nombre d'autres peuvent incontestablement être analysés par cette méthode avec la même exactitude.

Un petit nombre seulement de cyanures peuvent être transformés facilement et complètement par l'acide chlorhydrique en combinaisons du chlore dont on peut déduire par le calcul la quantité des métaux qui étaient combinés avec le cyanogène. Il est cependant possible de transformer complètement le cyanure d'argent en chlorure d'argent en le traitant par l'acide chlorhydrique à la température ordinaire.

Dosage du cyanogène par la combustion avec l'oxyde de cuivre.

Le cyanogène peut, dans la plupart des combinaisons du cyanogène, être déterminé en l'oxydant complètement, de la même manière que les combinaisons organiques, au moyen de l'oxyde de cuivre ou des autres substances oxydantes et en le transformant ainsi en gaz acide carbonique

et en gaz nitrogène. Il se forme dans ce cas exactement deux volumes de gaz acide carbonique pour un volume de gaz nitrogène.

Le volume total des deux gaz est déterminé par les méthodes qui ont été indiquées avec détail page 1043. Si les volumes des gaz obtenus se trouvent sensiblement dans le rapport de 2 à 1, cela indique qu'il y avait indubitablement du cyanogène dans la combinaison à analyser.

Lorsque, après s'être assuré qu'il y a du cyanogène dans la combinaison à analyser, on veut en connaître la quantité, on n'a besoin que de déterminer ou bien la quantité d'acide carbonique, ou bien la quantité de nitrogène qui s'est produite, pour en déduire par le calcul la quantité du cyanogène.

Dans le premier cas, on mélange la substance avec un excès de bioxyde de cuivre, et on chauffe le mélange dans un tube à combustion, en se conformant aux prescriptions qui seront indiquées dans le chapitre suivant pour l'analyse des substances organiques. Les gaz qui se produisent pendant la combustion, passent d'abord par un tube à chlorure de calcium, puis se rendent dans un appareil à potasse dans lequel l'acide carbonique est absorbé; on peut alors déterminer le poids de ce gaz. Lorsque la substance à analyser ne contient pas en outre de l'hydrogène que l'on veut déterminer, il n'est pas nécessaire de connaître le poids de l'eau absorbée par le tube à chlorure de calcium; on n'a pas besoin non plus de dessécher avec des précautions toutes spéciales l'oxyde de cuivre qui doit servir à l'expérience. De la quantité d'acide carbonique obtenue, on peut déduire par le calcul avec une grande certitude la quantité de cyanogène contenue dans la combinaison, si, outre le cyanogène, cette dernière ne contient pas encore du carbone.

Il suffit également de déterminer, dans les substances qui contiennent du cyanogène, le nitrogène de la manière indiquée page 1043, pour pouvoir en déduire la quantité du cyanogène.

On doit observer ici que, dans une analyse de ce genre, on obtient un résultat tout à fait inexact, lorsque le cyanogène se trouve partiellement ou entièrement à l'état de combinaison avec un métal alcalin ou avec un métal alcalino-terreux, dans la combinaison à analyser. En effet, lorsqu'on oxyde une pareille combinaison par la combustion, l'oxyde alcalin ou l'oxyde alcalino-terreux se combinent avec l'acide carbonique qui se produit en même temps et forment ainsi une combinaison dont l'acide carbonique ne peut pas être chassé entièrement ou partiellement, comme cela arrive pour la chaux par la calcination à une température élevée, même en présence d'un grand excès de bioxyde de cuivre. — On peut cependant obtenir aussi tout le carbone de ces combinaisons cyanogénées à l'état d'acide carbonique, en mélangeant ces combinaisons avec du chromate de plomb au lieu d'oxyde de cuivre et en plaçant en avant de ce mélange une couche de bioxyde de cuivre, puis du cuivre métallique.

Dans la décomposition du ferrocyanure de potassium par la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre, *Berzelius* a donc obtenu des

quantités de gaz nitrogène et de gaz acide carbonique qui étaient dans le rapport de 1 à $1\frac{1}{2}$. Si la potasse provenant de la décomposition du sel était restée entièrement à l'état de carbonate de potasse, le rapport des gaz aurait dû être de 1 à $1\frac{1}{3}$. Il s'était donc dégagé une quantité plus grande d'acide carbonique, bien que l'on admette que l'oxyde de cuivre ne puisse pas chasser à une température élevée l'acide carbonique du carbonate de potasse.

Si l'on a desséché avec soin tous les matériaux qui ont été employés à la combustion d'une combinaison cyanogénée au moyen de l'oxyde de cuivre, et si l'on obtient de l'eau, cela indique que cette eau devait être à l'état d'eau de cristallisation dans la combinaison, ou que l'eau hygroscopique n'a pas été complètement chassée.

On peut aussi trouver dans les combinaisons du cyanogène la proportion du cyanogène en les décomposant par la chaux sodée avec addition de sucre conformément à la méthode décrite page 1054. Le nitrogène du cyanogène se transforme ainsi complètement en ammoniaque dont on peut déduire la quantité du cyanogène. Une addition de sucre est nécessaire, parce que, sans cela, il ne se dégagerait que de l'ammoniaque, mais le dégagement serait trop vif.

Dosage du cyanogène à l'état de cyanure d'argent.

La meilleure et presque unique méthode qui permette de déterminer directement le cyanogène consiste à le combiner avec l'argent. Le cyanure d'argent ressemble beaucoup au chlorure d'argent par ses propriétés; sa détermination est facile à opérer avec exactitude, et il est possible d'en déduire avec certitude la quantité du cyanogène.

Mais c'est seulement dans quelques combinaisons du cyanogène qu'il est possible de séparer complètement le cyanogène à l'état de cyanure d'argent; pour d'autres combinaisons, on ne peut pas y arriver à moins d'employer des moyens détournés.

On réussit très bien à opérer la détermination du cyanogène, en précipitant une dissolution aqueuse d'acide cyanhydrique par le nitrate d'argent. Le précipité se sépare rapidement, surtout lorsqu'on a soin de le secouer vivement. Si l'acide cyanhydrique est en dissolution alcoolique, on peut, après la précipitation, l'étendre d'une certaine quantité d'eau. Il est bon d'ajouter, après la précipitation, une petite quantité d'acide nitrique étendu, afin d'empêcher la précipitation simultanée d'un peu d'argent métallique qui pourrait se séparer si l'acide cyanhydrique contenait un peu d'acide formique.

On peut avec la même certitude déterminer dans les cyanures alcalins simples le cyanogène à l'état de cyanure d'argent. Si ces combinaisons sont à l'état solide, on en traite immédiatement un poids déterminé par une dissolution de nitrate d'argent, et on additionne ensuite le tout d'abord d'eau, puis d'une petite quantité d'acide nitrique. Si l'on dissolvait d'abord

le cyanure alcalin dans l'eau avant d'y ajouter la dissolution d'argent, il pourrait se dégager une trace d'acide cyanhydrique; en effet, les dissolutions des cyanures sentent toujours, bien que faiblement, l'odeur de l'acide cyanhydrique. Il est en outre nécessaire d'ajouter l'acide nitrique seulement quelque temps après la dissolution d'argent et lorsque le cyanure alcalin a été complètement décomposé; les cyanures alcalins se dissolvent dans l'eau si facilement, qu'il n'est pas à craindre que le cyanure d'argent produit puisse envelopper une petite quantité de cyanure métallique non décomposé et la préserver contre l'action de la dissolution d'argent.

Dans la précipitation du cyanure d'argent, on doit éviter d'ajouter une quantité trop forte d'acide nitrique et de l'employer à un état de trop grande concentration. En effet le cyanure d'argent est un peu plus soluble que le chlorure d'argent dans une grande quantité d'acide nitrique concentré, surtout avec l'aide de la chaleur.

Si le cyanure alcalin contient du cyanate alcalin, l'acide cyanique est également volatilisé et décomposé par l'acide nitrique libre.

L'acide cyanhydrique qui a été obtenu par la distillation de quelques végétaux avec de l'eau (comme l'acide cyanhydrique qui existe dans les eaux distillées d'amandes amères, de noyaux d'abricots, de feuilles de laurier-cerise et d'autres végétaux) ne peut être précipité en totalité à l'état de cyanure d'argent qu'en ajoutant de l'ammoniaque après l'addition du nitrate d'argent (qui ne produit souvent qu'un trouble tout à fait insignifiant, lors même que l'eau distillée de ces végétaux contient des quantités assez considérables d'acide cyanhydrique) et en sursaturant légèrement le tout par l'acide nitrique étendu; la totalité du cyanogène se sépare alors à l'état de cyanure d'argent.

Le cyanure d'argent est lavé sur un filtre pesé d'avance et desséché à 100 degrés; on en détermine alors la quantité. On peut arriver au but avec moins de peine en faisant dessécher le cyanure d'argent et en le calcinant ensuite dans un creuset de porcelaine (car alors il n'a pas besoin d'être lavé sur un filtre pesé d'avance) jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune perte de poids; il suffit d'une calcination au rouge pendant un quart d'heure pour arriver à ce résultat. Il n'est pas nécessaire de chauffer à une température assez élevée pour que l'argent entre en fusion; cela peut même présenter de l'inconvénient; en effet, au moment du rochage de l'argent, il peut quelquefois se produire une perte. Lorsque le cyanure d'argent a été calciné pendant un quart d'heure, une nouvelle calcination ne lui fait subir aucune perte de poids, et il se dissout dans l'acide nitrique sans laisser de résidu de paracyanogène. De la quantité d'argent, on déduit la quantité de cyanure d'argent ou de cyanogène.

On peut déterminer le cyanogène à l'état de cyanure d'argent, non-seulement dans les cyanures alcalins simples, mais aussi dans beaucoup des cyanures doubles formés par la combinaison du cyanure de potassium avec les autres cyanures métalliques. Les combinaisons que le cyanure de

potassium forme avec les cyanures de nickel, de cuivre et de zinc, ont été analysées ainsi, et le cyanogène a pu y être déterminé entièrement à l'état de cyanure d'argent.

Après avoir pesé la quantité de ces cyanures doubles que l'on veut soumettre à l'analyse, on doit y ajouter une dissolution étendue de nitrate d'argent et laisser le tout en contact pendant quelque temps en ayant soin d'agiter fréquemment. Si l'on voulait dissoudre d'abord dans l'eau la combinaison cyanogénée, il pourrait quelquefois se volatiliser ainsi des traces d'acide cyanhydrique; en effet, les dissolutions de ces combinaisons sentent toujours plus ou moins l'odeur de l'acide cyanhydrique. Par l'addition du nitrate d'argent, la combinaison cyanogénée est toujours décomposée de telle manière que le cyanure de potassium forme du cyanure d'argent qui se mêle ou se combine avec l'autre cyanure. C'est seulement lorsque le cyanure métallique se dissout facilement dans l'acide nitrique que l'analyse peut donner des résultats exacts.

Lorsque la décomposition est opérée, on ajoute de l'acide nitrique, en ayant soin d'agiter fréquemment; le cyanure d'argent reste insoluble, tandis que la potasse et l'oxyde de l'autre métal se dissolvent dans l'acide nitrique. Le cyanure d'argent qui se sépare, n'est jamais entièrement pur ni d'une couleur entièrement blanche, immédiatement après la sursaturation par l'acide nitrique. Il faut attendre plusieurs heures, surtout lorsqu'on a chauffé le tout très modérément. Après avoir encore ajouté de l'eau, on jette sur un filtre le cyanure d'argent devenu entièrement blanc. Après avoir séparé de la liqueur filtrée l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, on peut séparer et doser la potasse et l'oxyde de l'autre métal par les méthodes connues.

Cette méthode donne des résultats très exacts, surtout dans l'analyse des cyanures doubles indiqués. Elle présente le grand avantage qu'on peut déterminer par une seule analyse toutes les parties constituantes de la combinaison cyanogénée.

Lorsqu'on veut cependant séparer dans d'autres cyanures, même dans les cyanures simples, le cyanogène à l'état de cyanure d'argent pour déterminer la quantité de cyanogène de la combinaison, on rencontre des difficultés tout à fait inattendues, et on peut commettre dans cette détermination des erreurs très graves.

Il est d'importance toute spéciale de pouvoir précipiter avec exactitude le cyanogène d'une dissolution de cyanure de mercure à l'état de cyanure d'argent, parce que, ainsi qu'on le verra plus loin, le cyanogène peut être séparé avec une très grande certitude d'une quantité déterminée de combinaison cyanogénée et être ensuite dosé en le combinant au mercure.

On a déjà fait remarquer (ANALYSE QUALITATIVE, page 732), que l'on ne peut pas séparer le cyanogène d'une dissolution de cyanure de mercure au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent à l'état de cyanure d'argent. Mais on peut, dans une dissolution mercurielle de cette nature, pré-

cipiter au moyen de l'hydrogène sulfuré le mercure à l'état de sulfure, et transformer le cyanogène en acide cyanhydrique.

Si l'on ajoute une dissolution d'hydrogène sulfuré à une dissolution de cyanure de mercure, ou si l'on y fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré, le mercure s'en sépare à l'état de sulfure; mais le sulfure de mercure reste en suspension dans la liqueur à un état de ténuité tel, qu'il n'est pas possible de le séparer par filtration. Cependant si on ajoute à la liqueur un acide libre, de l'ammoniaque ou une dissolution saline quelconque, la séparation s'opère et le sulfure peut être séparé par filtration.

Il devient alors facile de déterminer avec exactitude la quantité de mercure contenue dans ce sulfure préalablement desséché, en recueillant le sulfure de mercure sur un filtre pesé d'avance. Mais la détermination exacte de l'acide cyanhydrique contenu dans la liqueur filtrée présente de grandes difficultés.

Lorsqu'on verse une dissolution d'hydrogène sulfuré dans une dissolution même étendue de cyanure de mercure, il se dégage immédiatement un peu d'acide cyanhydrique, reconnaissable à son odeur. Si l'on ajoute d'abord un grand excès d'ammoniaque, puis une dissolution d'hydrogène sulfuré, et si l'on additionne rapidement le tout de nitrate d'argent, il se sépare un mélange de sulfure d'argent et de sulfure de mercure, tandis qu'il reste en dissolution dans l'ammoniaque du cyanure d'argent qui peut être précipité de la dissolution filtrée par la sursaturation au moyen de l'acide nitrique. Mais, par l'action du sulfure de mercure sur la dissolution ammoniacale de cyanure d'argent, il se forme de nouveau du cyanure de mercure qui se dissout dans l'ammoniaque et du sulfure d'argent. On n'obtient donc qu'une quantité excessivement petite du cyanogène à l'état de cyanure d'argent (souvent un septième de ce que l'on devrait obtenir), et lorsque, dans le mélange de sulfure de mercure et de sulfure d'argent, on veut déterminer la quantité de mercure en traitant ces sulfures par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, et en séparant dans la dissolution filtrée le mercure à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux, on n'en obtient souvent qu'un peu plus de la moitié de la quantité que l'on devrait obtenir.

Même lorsque, après avoir additionné d'ammoniaque, puis décomposé par l'hydrogène sulfuré la dissolution de cyanure de mercure, on y ajoute une dissolution de sulfate de cadmium pour décomposer l'excès d'hydrogène sulfuré, il se précipite avec le sulfure de cadmium du cyanure de cadmium, de sorte que l'on ne peut pas précipiter la totalité du cyanogène à l'état de cyanure d'argent en traitant la liqueur filtrée par le nitrate d'argent. — On ne peut pas non plus, par les mêmes motifs, obtenir des résultats exacts en traitant la dissolution de cyanure de mercure par du sulfure de cadmium récemment précipité.

Si, au lieu d'ammoniaque qui n'empêche pas entièrement la volatilisation de l'acide cyanhydrique, on emploie de l'hydrate de potasse, on rencontre, relativement à la séparation du sulfure de mercure, des difficultés

considérables. Le sulfure de mercure est soluble dans un excès de sulfure de potassium ; mais il peut être séparé de la dissolution par une grande quantité d'eau, surtout lorsqu'il n'y a pas en même temps de l'hydrate de potasse libre dans lequel la combinaison de sulfure de mercure et de sulfure de potassium est soluble. On doit donc prendre ici beaucoup de précaution : le mode suivant d'opérer est très convenable.

On ajoute à la dissolution de cyanure de mercure une dissolution d'hydrate de potasse, puis on additionne peu à peu le tout d'une dissolution d'hydrogène sulfuré, en continuant jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne produise plus aucun trouble. Si l'on a ajouté d'abord une quantité suffisante de potasse (pour une partie de cyanure de mercure, deux parties d'hydrate de potasse solide), la dissolution ne sent pas l'acide cyanhydrique. On décompose par une dissolution d'oxyde de zinc dans l'hydrate de potasse le sulfure de potassium produit par l'excès d'hydrogène sulfuré, et on recueille sur un filtre le sulfure de mercure avec la petite quantité de sulfure de zinc qui s'est précipitée en même temps. En présence du cyanure de potassium, le sulfure de zinc se dépose lentement (ANALYSE QUALITATIVE, page 102) ; on doit donc conseiller l'emploi d'un grand excès de dissolution d'oxyde de zinc dans l'hydrate de potasse. Le mélange de sulfure de mercure et de sulfure de zinc est traité par l'eau régale de la manière connue, et l'oxyde de mercure dissous est séparé au moyen de l'acide phosphoreux à l'état de protochlorure de mercure. La quantité de mercure contenue dans le cyanure de mercure peut être déterminée avec exactitude de cette manière. — Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi des sulfures, on ajoute du nitrate d'argent, puis de l'acide sulfurique étendu ; le cyanure d'argent précipité indique alors la quantité exacte de cyanogène contenue dans le cyanure employé.

Mais comme, en employant des dissolutions d'hydrogène sulfuré et d'hydrate de potasse, il peut souvent, à cause du manque de précaution, rester en dissolution une petite quantité de sulfure de mercure qui se mélangerait avec le cyanure d'argent, il s'ensuit finalement que la meilleure manière de faire l'analyse du cyanure de mercure, est la suivante :

On ajoute à la dissolution de cyanure de mercure environ le double de son poids de nitrate ou de sulfate d'argent dissous dans l'ammoniaque, puis une quantité d'ammoniaque assez grande pour que la dissolution paraisse complètement claire. On verse alors dans cette dissolution une dissolution d'hydrogène sulfuré. Il se forme, dans les premiers instants, un précipité brunâtre qui noircit rapidement lorsqu'on l'agite. On verse alors peu à peu une dissolution d'hydrogène sulfuré en continuant jusqu'à ce qu'il se forme dans la liqueur qui surnage le précipité, un précipité de sulfure de zinc d'un blanc pur. Pour déterminer le mercure dans les sulfures précipités, on les traite comme il a été indiqué précédemment. Dans la liqueur filtrée et séparée des sulfures, il se produit par l'action du nitrate d'argent et par une addition ultérieure d'acide nitrique un précipité de cyanure d'argent d'un blanc pur. On détermine de cette manière le cyano-

gène du cyanure de mercure avec une plus grande exactitude que par une autre méthode quelconque, et en outre on détermine aussi exactement la quantité du mercure.

On peut encore obtenir un résultat satisfaisant en mettant en contact dans un flacon bouché à l'émeri du cyanure de mercure dissous dans 25 à 30 fois autant d'eau avec une quantité de limaille de cadmium à peu près égale à celle du cyanure. Si, au bout de trente-six heures environ, on ajoute à la dissolution de cyanure de cadmium, du nitrate d'argent, puis de l'acide nitrique, on obtient une quantité de cyanure d'argent presque entièrement exacte. Il se dépose sur les parois du vase une quantité excessivement petite de cyanure de cadmium sous la forme d'une incrustation blanche qui doit être dissoute dans l'acide acétique et ajoutée à la dissolution de cyanure de cadmium. Si, après avoir séparé le cyanure d'argent, on précipite de la liqueur l'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, on n'y trouve que du cadmium pur et aucune trace de mercure.

La quantité de mercure séparée au moyen du cadmium ne peut être déterminée qu'en dissolvant le métal dans l'acide nitrique, et en précipitant par l'acide phosphoreux la dissolution préalablement additionnée d'acide chlorhydrique.

L'analyse donne du reste un mauvais résultat lorsque le cyanure de mercure a été dissous dans une trop grande quantité d'eau, pour être décomposé par le cadmium. Si le cyanure de mercure a été dissous dans 250 fois autant d'eau, le mercure est loin d'en être précipité même au bout de six jours. Il se dépose sur les parois du vase une substance blanche (probablement du cyanure basique de cadmium) et on peut reconnaître dans la dissolution la présence de l'acide cyanhydrique libre à son odeur.

On a déjà fait remarquer qu'on peut déterminer avec exactitude la quantité de mercure d'une dissolution de cyanure de mercure en le séparant à l'état de sulfure de mercure. La détermination du mercure à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux dans la dissolution de cyanure que l'on a préalablement additionnée d'acide chlorhydrique, ne donne pas des résultats exacts. Si l'on ajoute à la dissolution de cyanure de l'acide phosphoreux sans l'additionner d'acide chlorhydrique, le mercure est réduit au bout de peu de temps à l'état métallique à la température ordinaire, et il est alors possible d'en déterminer la quantité sous cette forme. Ce n'est que par une addition préalable d'acide chlorhydrique qu'il se produit du protochlorure de mercure. Si la dissolution de cyanure de mercure contient de l'hydrate de potasse libre, l'acide phosphoreux n'y produit aucune modification, même au bout d'un temps assez long.

Dosage du cyanogène à l'état de bleu de Prusse,

On déterminait autrefois fréquemment le cyanogène en le transformant en bleu de Prusse ; mais ce mode de détermination expose à commettre de graves erreurs. On ajoutait à la dissolution d'acide cyanhydrique, de l'hydrate de potasse, puis une dissolution qui contenait du protoxyde et du sesquioxyde de fer, et on sursaturait par l'acide chlorhydrique étendu. Une dissolution de cyanure de potassium était traitée de la même manière. La transformation du cyanogène en bleu de Prusse dans ses combinaisons avec l'hydrogène et les métaux, qui est si importante pour pouvoir déterminer avec certitude dans les analyses qualitatives la présence du cyanogène, conduit à des résultats tout à fait faux lorsqu'il s'agit de déduire du bleu de Prusse obtenu la quantité du cyanogène ; en effet ce bleu de Prusse, bien que présentant un même aspect extérieur, peut présenter une composition différente. Il ne peut, en outre, être purifié par des lavages qu'avec beaucoup de difficultés ; il reste longtemps en suspension dans les liqueurs qui ont une grande tendance à passer trouble lorsqu'on veut les filtrer.

Décomposition des cyanures par le bioxyde de mercure.

On a déjà observé page 1064 qu'il n'est possible que dans quelques combinaisons du cyanogène, mais non dans toutes les combinaisons simples et doubles du cyanogène, de déterminer directement le cyanogène à l'état de cyanure d'argent, et de rechercher ensuite les autres parties constituantes par les méthodes connues. Les combinaisons du cyanogène qui sont solubles dans l'acide nitrique étendu et qui peuvent facilement être décomposées par cet acide, peuvent seules être décomposées de cette manière. S'il n'en est pas ainsi, ce qui se présente par exemple pour les combinaisons si importantes que le cyanogène forme avec le fer, on doit déterminer le cyanogène par une autre méthode.

Si ces combinaisons sont unies au cyanure de potassium, ce dernier est seul décomposé par le nitrate d'argent et transformé en cyanure d'argent qui forme avec le cyanure de fer non décomposé une combinaison double qui résiste à l'action de l'acide nitrique étendu, et n'est par conséquent pas décomposé par le nitrate d'argent.

Un grand nombre de ces combinaisons, tant à l'état de dissolution qu'à l'état de poudre fine, peuvent être décomposées par l'ébullition avec de l'eau et du bioxyde de mercure ; le métal de la combinaison cyanogénée s'oxyde et se sépare ou se dissout sous forme d'oxyde, tandis que le cyanogène forme du cyanure de mercure dont on peut, après la filtration, séparer et déterminer le cyanogène à l'état de cyanure d'argent, de la manière indiquée page 1068. Cette méthode qui donne des résultats très exacts, est déjà très ancienne, et a été employée d'abord avec succès par *Scheele* pour la décomposition du bleu de Prusse.

Outre les cyanures alcalins simples, comme le cyanure de potassium, les combinaisons des différentes espèces de cyanure de fer (bleu de Prusse) et les combinaisons doubles qu'elles forment avec le cyanure de potassium (ferrocyanure et ferricyanure de potassium), d'autres cyanures doubles peuvent aussi être entièrement décomposés par l'ébullition avec le bioxyde de mercure, tandis que quelques-uns opposent plus de résistance à l'action décomposante du bioxyde de mercure, comme cela se présente pour le cobaltcyanure de potassium par exemple.

Par l'ébullition des combinaisons du cyanogène avec le bioxyde de mercure, le cyanogène n'est pas décomposé, et on n'observe pendant l'ébullition aucun dégagement d'ammoniaque. Même après que l'on a ajouté une quantité considérable d'hydrate de potasse, la dissolution de cyanure de mercure ne peut pas être décomposée par l'ébullition.

Pour opérer la décomposition du cyanogène, on doit employer un excès de bioxyde de mercure, de manière qu'une partie de cet oxyde ne soit pas décomposée. L'oxyde de mercure ne doit contenir aucune impureté; cependant la petite quantité d'acide nitrique qui s'y trouve ordinairement, n'exerce aucune influence fâcheuse.

Si l'on fait bouillir une dissolution de cyanure de potassium avec une petite quantité de bioxyde de mercure, ce dernier se dissout d'abord complètement, ce qui provient de ce qu'il se forme une combinaison soluble de cyanure de mercure et de cyanure de potassium; mais un excès de bioxyde de mercure détermine une décomposition complète.

Non-seulement les combinaisons solubles du cyanogène, mais encore celles qui sont entièrement insolubles comme le bleu de Prusse, sont complètement décomposées par l'ébullition avec de l'eau et du bioxyde de mercure; on doit les employer à l'état de poudre fine.

Lorsqu'on décompose par l'ébullition avec du bioxyde de mercure les combinaisons que le fer forme avec le cyanogène, on doit tenir compte de cette circonstance, que la liqueur ne peut pas filtrer claire et être ainsi séparée de l'excès de bioxyde de mercure et de l'oxyde de fer. Ni par des filtrations répétées, ni par la prolongation du contact des matières pendant plusieurs semaines, il n'est possible d'obtenir une liqueur claire. Cela se présente aussi bien dans la décomposition du bleu de Prusse que dans celle du ferrocyanure et du ferricyanure de potassium; cela ne se présente pas, ou cela se présente à un degré bien moindre dans la décomposition des autres combinaisons du cyanogène. On peut du reste parer facilement à cet inconvénient. Après avoir fait bouillir pendant quelques minutes, on ajoute goutte à goutte de l'acide nitrique à la liqueur trouble, jusqu'à ce que la réaction alcaline ait presque disparu. Le sesquioxyde de fer se dépose alors rapidement après que l'on a agité et peut très bien être filtré. On peut aussi ajouter, en même temps que le bioxyde de mercure, une petite quantité de nitrate de mercure; il vaut cependant mieux opérer comme il vient d'être indiqué. Si, après l'ébullition, il existe du protoxyde de fer dans le résidu insoluble, comme cela se présente dans la décompo-

sition du ferrocyanure de potassium et dans celle du bleu de Prusse, ce protoxyde est transformé en sesquioxyde par le bioxyde de mercure, et on trouve du nitrate de protoxyde de mercure dans la liqueur.

Si l'on n'a pas employé une quantité suffisante de bioxyde de mercure, il se produit du bleu de Prusse en ajoutant peu à peu de l'acide nitrique. On doit alors ajouter une nouvelle quantité de bioxyde de mercure et faire bouillir de nouveau.

L'oxyde de fer contenant du mercure est jeté sur un filtre et lavé avec de l'eau chaude. Si, pour soumettre la substance à l'ébullition, on a employé une capsule de platine, la paroi intérieure de cette capsule est recouverte d'une couche mince de sesquioxyde de fer qui ne peut pas en être détachée au moyen des barbes d'une plume. On la dissout dans une quantité d'acide chlorhydrique aussi petite que possible, on précipite le sesquioxyde de fer par l'ammoniaque, puis on porte le faible précipité que l'on obtient sur le filtre sur lequel on a recueilli le sesquioxyde de fer contenant du mercure et on lave encore une fois. (La dernière eau de lavage qui contient du chlorure d'ammonium, doit naturellement être recueillie à part.) Le sesquioxyde de fer, préalablement desséché dans un creuset de platine, est calciné, puis pesé. La calcination doit être menée d'abord avec précaution; en effet, si l'on expose tout d'abord la matière à une chaleur forte, la paroi intérieure du couvercle du creuset se recouvre d'une couche de sesquioxyde de fer qui est entraînée par le mercure en se volatilisant et dont il peut par conséquent se perdre une petite quantité.

Dans la liqueur filtrée et séparée ainsi du sesquioxyde de fer et de l'excès de bioxyde de mercure, le cyanogène est déterminé de la manière indiquée page 1068; la quantité de la potasse peut même être trouvée par les méthodes connues.

Lorsqu'on veut faire l'analyse du bleu de Prusse, on doit, après l'avoir réduit en poudre aussi fine que possible, le dessécher à 100 degrés, le faire bouillir avec 4 ou 5 fois autant de bioxyde de mercure, et opérer comme il vient d'être indiqué. Lorsque, cependant, on ne veut pas déterminer dans le bleu de Prusse la potasse qui ne lui est pas essentielle, mais qui peut quelquefois s'y trouver, il vaut mieux faire bouillir d'abord le bleu de Berlin préalablement pulvérisé avec de l'eau et de l'hydrate de potasse, en continuant à le faire bouillir jusqu'à ce qu'il soit transformé en ferrocyanure de potassium, ajouter seulement alors le bioxyde de mercure et continuer l'analyse par les méthodes indiquées.

On n'obtient pas de bons résultats en employant l'oxyde d'argent, au lieu du bioxyde de mercure, pour décomposer les combinaisons du cyanure de fer. Lorsqu'on les fait bouillir avec de l'oxyde d'argent, il se forme bien du cyanure d'argent; si on sursature alors par l'acide nitrique étendu, il reste bien un précipité blanc de cyanure d'argent insoluble, mais la quantité de ce précipité est toujours bien moindre que celle qui devrait être obtenue. En outre, ce précipité, quoiqu'il soit blanc, contient du fer.

Dosage volumétrique du cyanogène dans l'acide cyanhydrique et dans quelques autres combinaisons du cyanogène.

Si l'on ajoute à une dissolution d'acide cyanhydrique une dissolution d'hydrate de potasse, puis du nitrate d'argent, il ne se produit pas un précipité persistant de cyanure d'argent; de même si l'on ajoute à une dissolution d'acide cyanhydrique, de l'hydrate de potasse, puis du chlorure de sodium, et enfin du nitrate d'argent, le précipité de chlorure d'argent ne persiste que lorsque tout le cyanogène a été transformé en cyanure double d'argent et de potassium. La première goutte qui tombe lorsque cette transformation est accomplie, produit un précipité persistant. *Liebig*, en partant de ce fait, a établi une méthode analytique très commode pour le dosage de l'acide cyanhydrique. Un équivalent d'argent correspond exactement à 2 équivalents d'acide cyanhydrique.

Le cyanogène du cyanure de potassium peut aussi être déterminé de cette manière. On emploie, dans ce but, une dissolution qui renferme une quantité déterminée de sel, et on en prend un volume qui renferme environ 0^{gr},1 du sel. On peut déterminer de cette manière la proportion réelle de cyanure de potassium contenue dans le cyanure de potassium ordinaire du commerce : ce dernier contient du cyanate de potasse, dont la présence n'exerce aucune influence fâcheuse sur les résultats de l'expérience.

La quantité d'acide cyanhydrique contenue dans les eaux distillées qui sont obtenues par la distillation de quelques végétaux, comme l'eau distillée d'amandes amères, peut également être trouvée avec exactitude par cette méthode, lorsqu'on a eu soin d'ajouter de l'oxyde alcalin. La présence de l'acide formique et de l'acide chlorhydrique dans l'acide cyanhydrique est sans inconvénient.

On peut aussi déterminer, dans l'acide cyanhydrique étendu, la proportion de cyanogène, sans y ajouter de l'oxyde alcalin, en ajoutant directement une dissolution de nitrate d'argent d'une force connue, jusqu'à ce que la liqueur ne se trouble plus. Dans ce cas, un équivalent d'argent employé correspond à un équivalent seulement d'acide cyanhydrique. Cependant la méthode qui a été décrite précédemment, et qui consiste à ajouter de l'oxyde alcalin, est préférable à cette détermination directe. En effet, lorsqu'on ajoute de l'oxyde alcalin, les deux liqueurs qui sont mélangées, restent claires; l'analyse est donc terminée aussitôt que le plus léger trouble persistant se montre, et une ou deux minutes seulement sont nécessaires pour arriver à ce point. Dans la détermination directe au moyen du nitrate d'argent, il se produit un précipité qui trouble la liqueur : il faut donc attendre que le trouble se dépose et que la liqueur s'éclaircisse, pour observer s'il ne se produit plus de précipité. Dans une liqueur étendue, les dernières traces de cyanure d'argent se déposent difficilement et beaucoup plus lentement que le chlorure d'argent dans la détermina-

tion du chlore, et en outre la détermination directe ne peut pas être appliquée à l'acide cyanhydrique qui est fourni par les végétaux, ni à un acide qui est souillé d'acide chlorhydrique ou d'autres acides.

La méthode volumétrique a été appliquée également à l'analyse des combinaisons du cyanure de fer avec le cyanure de potassium, à l'analyse du ferrocyanure de potassium ainsi qu'à celle du ferricyanure de potassium.

La détermination volumétrique du ferrocyanure de potassium que nous devons à *Haen*, s'appuie sur ce fait que le ferrocyanure de potassium, additionné d'acide chlorhydrique, est transformé par le permanganate de potasse en cyanide de fer. Si l'on opère cette transformation dans une liqueur très étendue, qui contienne seulement 0^{gr},2 environ de ferrocyanure de potassium pour 200 à 300 centimètres cubes, la fin de la réaction est facile à reconnaître à la coloration jaune rouge bien tranchée que prend la liqueur.

Pour essayer un ferrocyanure de potassium du commerce, on en dissout à peu près 5 grammes dans 250 centimètres cubes d'eau; on en prend 10 centimètres cubes, et on y ajoute une dissolution de permanganate de potasse d'une force déterminée, jusqu'à ce que la liqueur prenne une coloration jaune rouge.

Cette méthode donne des résultats qui peuvent être considérés comme très satisfaisants.

Pour déterminer le ferricyanure de potassium (qui ne doit pas contenir de ferrocyanure de potassium) par méthode volumétrique, on le fait bouillir, en dissolution dans une liqueur alcaline, avec de l'oxyde de plomb qui passe à l'état d'oxyde puce, tandis que le ferricyanure de potassium se transforme en ferrocyanure. L'oxyde puce de plomb précipité est recueilli sur un filtre, et, dans la liqueur filtrée, le ferrocyanure de potassium est déterminé au moyen du permanganate de potasse.

Un atome de ferricyanure de potassium, traité par un atome d'oxyde de plomb et par un atome de potasse, donne un atome de ferrocyanure de potassium; en même temps un atome d'oxyde de plomb passe à l'état de peroxyde.

Dosage de l'eau dans les combinaisons du cyanogène.

La quantité d'eau de cristallisation, contenue dans les combinaisons du cyanogène, peut être déterminée dans beaucoup de cas comme celle des autres combinaisons salines, en les chauffant doucement jusqu'à une température de 100 degrés, ou en les desséchant dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique; mais il peut alors se dégager quelquefois des traces d'acide cyanhydrique. Dans tous les cas, on peut déterminer simultanément la quantité du cyanogène et la quantité de l'eau par la combustion avec du bioxyde de cuivre (page 1062).

SÉPARATION DU CYANOGENÈ.

Séparation du cyanogène et du chlore.

On peut déterminer l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique dans une dissolution qui les contient tous deux, en les précipitant simultanément par le nitrate d'argent, et en déterminant le poids du cyanure d'argent et du chlorure d'argent réunis, après les avoir desséchés à 100 degrés sur un filtre pesé d'avance. On ajoute ensuite au mélange une quantité convenable d'acide chlorhydrique qui, par un contact prolongé, transforme le cyanure d'argent en chlorure d'argent ; ce dernier est pesé, après avoir été chauffé jusqu'à ce qu'il entre en fusion, sans cependant qu'il soit nécessaire d'atteindre la fusion complète. Du poids du chlorure d'argent obtenu et de la différence entre ce poids et celui du mélange, on déduit le rapport entre le cyanure et le chlorure d'argent. — Cette méthode doit être préférée à celle qui consiste à calciner fortement le mélange de chlorure et de cyanure d'argent pour réduire ce dernier à l'état métallique, tandis que le chlorure d'argent reste sans modification. Le cyanure d'argent, lorsqu'il se trouve en présence du chlorure d'argent, est plus difficilement réduit à l'état d'argent métallique, et cette réduction exige une température plus élevée que lorsque le cyanure d'argent est seul.

La détermination de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanhydrique dans un mélange de ces deux acides, peut souvent encore être opérée de la manière suivante : Dans une partie du mélange, on détermine, de même que dans la méthode qui vient d'être indiquée, la somme des quantités du chlorure et du cyanure d'argent. Dans une autre partie du mélange, on détermine l'acide cyanhydrique par la méthode volumétrique indiquée précédemment (page 1073), après y avoir ajouté de l'hydrate de potasse.

DOSAGE DE L'ACIDE CYANIQUE.

La quantité de cyanogène des cyanates, et par conséquent aussi celle de l'acide cyanique, peuvent être déterminées comme celle des combinaisons du cyanogène, par la combustion avec l'oxyde de cuivre (page 1062). La quantité du cyanogène peut encore être déterminée en partant des proportions relatives du gaz acide carbonique et du gaz nitrogène.

La quantité de base contenue dans les cyanates est, dans la plupart des cas, plus facile à déterminer que la quantité de métal contenue dans les cyanures. En effet, la présence de l'acide cyanique n'empêche pas en général la séparation, ni la détermination quantitative des bases, au moyen des réactifs, comme cela a lieu dans un si grand nombre de cas pour le cyanogène contenu dans les cyanures.

Wöhler déterminait dans les cyanates la base à l'état de chlorure, en

traitant par l'acide chlorhydrique un poids déterminé de la combinaison. Après avoir dissous les cyanates dans l'eau, on peut y ajouter de l'acide chlorhydrique, évaporer le tout jusqu'à siccité et chauffer avec précaution le résidu pour déduire de la quantité de chlorure obtenu la composition du sel. Si l'on veut analyser un cyanate solide, on peut faire passer du gaz chlorhydrique sur un poids déterminé du sel que l'on a soin de chauffer; il se produit ainsi une grande quantité d'acide carbonique et du chlorure d'ammonium qui peut obstruer l'orifice du tube de l'appareil à boules, dans lequel l'expérience est opérée, lorsque ce tube est un peu étroit. On chasse le chlorure d'ammonium par volatilisation, et, après le refroidissement de l'appareil, on pèse le chlorure obtenu : de son poids, on déduit celui de la base.

Comme les cyanates solubles dans l'eau peuvent être décomposés en ammoniacque et en acide carbonique, et comme leurs bases passent ainsi à l'état de carbonates, on peut aussi, d'après *Wähler*, utiliser cette propriété pour faire leur analyse, lorsque la base du cyanate est un oxyde alcalin ou un oxyde alcalino-terreux, et ne perd pas son acide carbonique au rouge faible. Le sel est introduit dans un creuset de platine, humecté, desséché légèrement, puis calciné : on répète encore une fois ce traitement, et on obtient la base du cyanate à l'état de carbonate; il se produit en même temps un dégagement d'ammoniacque.

Séparation du nitrogène et du bore.

Le nitrogène contenu dans le nitrure de bore, peut être déterminé, au moyen de la méthode indiquée page 1054, par la décomposition du nitrure de bore au moyen de la chaux sodée. On a trouvé cependant par ce moyen une quantité de nitrogène moindre que celle qui paraît devoir être contenue dans le nitrure de bore. On aurait peut-être obtenu la quantité exacte du nitrogène en ajoutant un peu de sucre au mélange de nitrure de bore et de chaux sodée.

La proportion du bore a été trouvée en mélangeant la combinaison avec un poids déterminé de nitrate de plomb et en chauffant le tout. L'excédant de poids du résidu de la fusion sur celui de l'oxyde de plomb contenu dans le nitrate de plomb employé, donne l'acide borique formé par l'oxydation du bore. La fusion peut être opérée dans un creuset de platine, pourvu que l'on emploie un grand excès de nitrate de plomb. Si l'on ajoute une trop petite quantité de ce sel, le plomb est réduit et s'allie au platine. Le mélange du nitrure de bore avec le nitrate de plomb doit être opéré avec soin dans une capsule de platine au moyen d'un fil de platine épais bien poli. Comme la masse se boursoufle assez fortement, on doit chauffer d'abord avec précaution : on élève vers la fin, pendant quelques instants, la température jusqu'au rouge, en l'y maintenant jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille.

Séparation du nitrogène, de l'iode et du chlore.

Les combinaisons que le nitrogène forme avec l'iode et le chlore, ne peuvent être analysées que difficilement avec exactitude, à cause de leur grande tendance à se décomposer, et leur analyse ne peut pas être effectuée sans danger. Elles se décomposent à une température élevée en leurs éléments constituants; mais on ne peut pas recueillir exactement les produits de la décomposition, parce que cette dernière est accompagnée d'une forte explosion. *Dulong* mélangeait le chlorure de nitrogène avec du cuivre et de l'eau; le gaz nitrogène devenait libre et il restait du chlorure de cuivre dont on déduisait la proportion de chlore, en même temps qu'on recueillait le gaz nitrogène dont il était possible de déterminer le volume. — Quelques bases, notamment la chaux (en présence d'une grande quantité d'eau) et l'ammoniaque étendue, enlèvent au chlorure de nitrogène le chlore dont on peut déterminer la quantité. Si, par suite, on a employé un poids déterminé de la combinaison, on peut trouver de cette manière la proportion de chlore. Cette décomposition du chlorure de nitrogène s'opère souvent sans explosion, mais souvent aussi elle est accompagnée d'une explosion vive, sans qu'il soit possible d'en savoir la cause.

En ce qui concerne l'analyse de la combinaison désignée sous le nom d'iodure de nitrogène, qui est, d'après *Bunsen*, un produit de substitution de l'ammoniaque et peut contenir de l'hydrogène, elle a été opérée par ce chimiste en dissolvant la combinaison dans l'acide chlorhydrique, ce qui peut être effectué sans qu'il se produise aucun dégagement de gaz; il ne se forme ainsi que du protochlorure d'iode (ICl) et de l'ammoniaque. Il suffit donc de trouver combien il se produit de protochlorure d'iode et d'ammoniaque par l'action de l'acide chlorhydrique.

Pour déterminer la quantité et la composition du chlorure d'iode produit, on mesure deux volumes égaux de la dissolution chlorhydrique d'iodure de nitrogène. Dans l'un, on transforme au moyen de l'acide sulfureux le chlorure d'iode en acide chlorhydrique et en acide iodhydrique, puis on détermine ce dernier au moyen d'une dissolution de protochlorure de palladium à l'état d'iodure de palladium. Dans l'autre volume, on détermine, au moyen d'une dissolution d'acide sulfureux de force déterminée, la quantité de l'iode et du chlore. La quantité de chlore s'obtient par différence. — Un des deux volumes de la dissolution chlorhydrique est évaporé au bain-marie pour chasser le chlorure d'iode; on peut ensuite se servir du chlorure d'ammonium qui reste dans la dissolution, pour déterminer l'ammoniaque au moyen du chlorure de platine à l'état de chlorure ammoniaco-platinique.

Séparation du nitrogène et du phosphore.

La combinaison du phosphore avec le nitrogène qui n'est ni volatile, ni fusible à l'abri du contact de l'air, et qui résiste aux réactifs les plus énergiques, peut être analysée en la mélangeant avec un poids déterminé d'oxyde de plomb pur récemment calciné, et en versant de l'acide nitrique sur le mélange. On évapore le tout jusqu'à siccité dans un creuset de platine, et on calcine avec précaution la masse desséchée, jusqu'à ce que tout le nitrate de plomb soit décomposé. Il reste comme résidu une combinaison d'oxyde de plomb et d'acide phosphorique, dont la quantité est égale à l'augmentation de poids de l'oxyde de plomb. De la quantité d'acide phosphorique, on déduit la quantité de phosphore contenue dans la combinaison. Le nitrogène est obtenu par la perte. — Cette méthode d'analyse doit être préférée à celle qui consiste à employer directement le nitrate de plomb et à mélanger un poids déterminé de ce sel avec un poids déterminé de nitrure de phosphore. Le nitrate de plomb, lorsqu'il est en poudre fine, ne peut pas même, à cause de la décrépitation que produit l'eau en se dégageant, être pesé avec autant d'exactitude que l'oxyde de plomb.

Comme le nitrure de phosphore est décomposé en ammoniacque et en phosphore par le gaz hydrogène à une température élevée, on pourrait bien au moyen de la quantité d'ammoniacque produite trouver la quantité de nitrogène, en recueillant dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, le gaz hydrogène que l'on a fait passer sur du nitrure de phosphore placé dans une boule de verre maintenue au rouge faible. Le nitrure de phosphore n'a cependant pas encore été analysé de cette manière.

Par la fusion avec les hydrates d'oxydes alcalins et d'oxydes alcalino-terreux, et par conséquent avec la chaux sodée, le nitrure de phosphore est bien complètement décomposé; mais l'ammoniacque produite ne correspond qu'aux trois quarts de la quantité de nitrogène contenue dans la combinaison. On obtiendrait peut-être la quantité exacte d'ammoniacque en ajoutant au mélange une petite quantité de sucre.

Séparation du nitrogène et du soufre.

Dans la décomposition du nitrure de soufre, on détermine le soufre, ou bien de la manière ordinaire en traitant la combinaison par l'acide nitrique concentré ou par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse et en transformant ainsi par oxydation le soufre en acide sulfurique, ou bien en traitant la combinaison par une dissolution étendue d'hydrate de potasse, en opérant ensuite l'oxydation du soufre au moyen de l'hypochlorite de potasse et en transformant également l'acide sulfurique produit en sulfate de baryte. *Fordos* et *Gelis* préfèrent au premier mode de décomposition le dernier. La quantité du nitrogène ne pourrait pas être trouvée à l'état

d'ammoniaque au moyen de la chaux sodée, parce que l'action des hydrates d'oxydes alcalino-terreux est trop vive. La quantité du nitrogène a été obtenue par la combustion de la combinaison avec l'oxyde de cuivre, en se conformant à la méthode indiquée page 1033.

Séparation du nitrogène et des métaux.

Plusieurs métaux se combinent avec le nitrogène et donnent ainsi naissance à des composés qui conservent l'éclat métallique et dont une partie avait été prise autrefois par cette raison pour des métaux purs.

Quelques-unes de ces combinaisons du nitrogène ne contiennent souvent que de très petites quantités de nitrogène et même d'oxygène, et peuvent être considérées comme des combinaisons de nitrures métalliques avec des combinaisons amidées et oxydées des métaux.

Il est important de pouvoir rechercher dans les métaux la présence d'une quantité même très petite de nitrogène; en effet quelques chimistes ont attribué à la présence du nitrogène en quantité même très petite les propriétés particulières de quelques métaux préparés par certaines méthodes; l'acier, par exemple, paraît devoir ses propriétés si appréciées dans les arts non-seulement à la présence d'une petite quantité de carbone, mais encore à celle d'une quantité encore plus petite de nitrogène.

Les combinaisons nitrogénées des différents métaux ne se comportent pas de même à l'égard des réactifs et les différentes méthodes de détermination du nitrogène doivent être réglées d'après ces particularités.

Quelques-unes des combinaisons que le nitrogène forme avec les métaux, et notamment avec les métaux nobles, détonent souvent, avec une violence telle que leur analyse quantitative présente de grands dangers, même lorsqu'on les broie très légèrement. On ne peut donc déterminer que par déduction leur composition probable.

La plupart des combinaisons du nitrogène avec les autres métaux sont bien plus indifférentes; elles peuvent sans danger être traitées par les réactifs à une température élevée.

Plusieurs de ces combinaisons du nitrogène s'oxydent même par la calcination au contact de l'air et perdent ainsi leur nitrogène; cette oxydation est quelquefois accompagnée d'un phénomène d'incandescence. De la quantité d'oxyde obtenue, on peut déduire la quantité du métal et obtenir ensuite par la perte la quantité du nitrogène. (Il est digne de remarque que les nitrures métalliques qui résistent avec force à l'action décomposante des acides les plus énergiques, sont précisément ceux qui peuvent être décomposés le plus facilement par la calcination au contact de l'air, ainsi que cela se présente pour le nitrure de chrome par exemple.)

Cette méthode, qui consiste à déterminer dans les nitrures métalliques le nitrogène par oxydation, ne peut pas être employée lorsque la quantité du nitrogène est très faible.

On détermine mieux la composition de la combinaison, en calcinant

dans un courant de gaz oxygène le nitrure métallique placé dans un tube ou dans une boule d'un verre peu fusible. Si la combinaison du nitrogène contient en même temps de l'hydrogène, on peut en déduire le poids de la quantité d'eau produite. Il est nécessaire, pour cette expérience, d'employer la combinaison à un état de très grande division.

Les nitrures métalliques peuvent presque tous être oxydés, lorsqu'on les mélange à un état de très grande division avec une quantité considérable de bioxyde de cuivre et lorsqu'on expose le mélange dans un tube de verre à une température rouge intense : le nitrogène se dégage à l'état de gaz et son volume peut être déterminé de la manière indiquée page 1033. On a prétendu qu'il se produit quelquefois dans cette expérience un des degrés d'oxydation du nitrogène ; mais cela ne paraît pas être exact.

Quelques-unes des combinaisons du nitrogène le perdent lorsqu'on les calcine fortement à l'abri du contact de l'air et se réduisent en métal. Mais il n'est pas possible de déterminer de cette manière la proportion de nitrogène par la perte.

Lorsqu'on fait passer du gaz hydrogène sec sur les nitrures métalliques, la plupart d'entre eux sont décomposés à une température rouge et le nitrogène en est chassé à l'état d'ammoniaque, tandis que le résidu est composé de métal pur dont on peut déduire la quantité. Si la combinaison du nitrogène contient en outre de l'oxyde métallique, cet oxyde est réduit dans un grand nombre de cas ; de la quantité d'eau produite, on peut déduire celle de l'oxyde. L'eau doit être recueillie dans un petit tube pesé d'avance qui est rempli d'hydrate de potasse. Un petit nombre de combinaisons du nitrogène résistent à l'action décomposante du gaz hydrogène ; c'est ce qui se présente par exemple pour le nitrure de chrome. Les combinaisons du nitrogène doivent du reste être à un état de très grande division pour être soumises à l'action du gaz hydrogène. Si l'on expose par exemple à l'action du gaz hydrogène du fer en morceaux qui contient du nitrogène, il perd ce dernier seulement à la surface.

La méthode dont on se sert le plus ordinairement pour déterminer la quantité du nitrogène dans les nitrures métalliques, consiste à les faire fondre à l'état de poudre fine avec de l'hydrate de potasse ou avec de la chaux sodée, et à transformer ainsi tout le nitrogène en ammoniaque dont on détermine la quantité. On emploie pour cette expérience l'appareil qui a été décrit page 1034. On doit toutefois observer ici que plusieurs nitrures, comme le nitrure de phosphore (page 1078), ne laissent pas dégager de cette manière tout leur nitrogène à l'état d'ammoniaque ; on n'a pas vérifié par l'expérience s'il était possible d'arriver à ce résultat en ajoutant du sucre à la chaux sodée. La combinaison du chrome avec le nitrogène paraît, suivant *Ufer*, être la seule qui résiste à l'action décomposante des hydrates alcalins et qui ne donne pas d'ammoniaque par la fusion avec ces hydrates.

L'eau peut servir dans beaucoup de cas à la détermination quantitative des nitrures métalliques. Ou bien on fait passer de la vapeur d'eau sur la

combinaison maintenue au rouge, ou bien on l'enferme dans un tube de verre avec de l'eau et on chauffe le tout jusqu'à environ 200 degrés. Le nitrogène de la combinaison est transformé en ammoniacque et le métal est oxydé. On peut très bien déterminer la quantité de ce dernier en portant la combinaison dans un tube de porcelaine jusqu'au rouge intense et en faisant passer de la vapeur d'eau sur cette combinaison; mais, même dans ce cas, on doit employer la combinaison à l'état de poudre fine. On continue l'expérience jusqu'à ce que le poids de l'oxyde ne se modifie plus. Si l'on emploie la combinaison métallique à l'état de morceaux, la combinaison n'est décomposée qu'à la surface par la vapeur d'eau.

Plusieurs nitrures métalliques, même ceux qui, de même que le nitrure de chrome, résistent à l'action décomposante des réactifs énergiques, sont oxydés avec dégagement de gaz nitrogène, lorsqu'on les traite par une dissolution de chlorure de chaux ou mieux par une dissolution concentrée d'hypochlorite alcalin. On n'a cependant pas encore appliqué, en analyse quantitative, cette méthode à la détermination du nitrogène dans ses combinaisons avec les métaux.

Si la combinaison du nitrogène à analyser est difficile à décomposer, on peut en séparer le nitrogène en la faisant fondre avec du bisulfate de potasse. *Wähler* a déterminé de cette manière la quantité de nitrogène contenue dans les cubes, d'aspect cuivré, qui se forment quelquefois dans les hauts fourneaux et qui étaient pris autrefois pour du titane métallique. Ils ne consistent pas simplement en nitrure de titane, mais en une combinaison de nitrure et de cyanure de titane. — Ces cubes, préalablement réduits en poudre fine, étaient placés dans une petite cornue et dissous par fusion dans le sel préalablement fondu. Le col de la cornue était rempli d'amianté peu serré, humecté avec une dissolution concentrée d'hydrate de potasse. Pour enlever complètement tout l'acide carbonique (provenant du cyanogène contenu dans la matière) et l'acide sulfureux, on adaptait au col de la cornue un tube rempli de petits morceaux d'hydrate de potasse : ce tube était mis en communication avec un tube à dégagement au moyen duquel on recueillait sur le mercure dans un tube gradué le gaz qui était déterminé par les méthodes indiquées page 1053. — Le carbone qui se trouvait dans la combinaison à l'état de cyanogène, était déterminé à l'état d'acide carbonique en mélangeant la poudre des cubes métalliques, réduite à un très grand état de ténuité, avec un grand excès de minium complètement exempt d'acide carbonique que l'on avait soin de calciner légèrement, de manière à lui faire subir une demi-décomposition et en calcinant le mélange dans un tube à combustion; on faisait passer les gaz dégagés, d'abord dans un tube à chlorure de calcium, puis dans un appareil à potasse.

Si on chauffe les cubes dans du chlore sec, complètement exempt d'air, ils donnent du chlorure liquide de titane et en même temps un abondant sublimé de chlorocyanure de titane cristallisé, et il reste un faible précipité de couleur noire formé d'écailles brillantes de graphite qui étaient

mélangées avec les cubes, et de petites quantités de chlorure de potassium et de chlorure de calcium.

Le titane contenu dans les cubes, même à l'état de poudre fine, ne peut être oxydé par la simple calcination dans un creuset de platine qu'avec plus de difficulté que le nitrure de titane à l'état pur : sa quantité a été trouvée en faisant fondre la poudre avec du bisulfate de potasse, en dissolvant dans l'eau la masse fondue et en précipitant de la dissolution l'acide titanique par l'ébullition (page 433). — On peut aussi calciner dans un courant de gaz oxygène la poudre des cubes amenée à un grand état de ténuité, que l'on a placée dans une nacelle de platine; mais comme cette poudre ne s'oxyde que difficilement par ce procédé, on doit répéter l'opération, et calciner de nouveau le tout dans un creuset de platine au-dessus d'une lampe jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune augmentation de poids. L'oxydation s'opère bien plus facilement en chauffant au rouge intense dans un courant de vapeur d'eau bien soutenu les cubes réduits en poudre très fine et placés dans un tube de porcelaine.

Dans les nitrures métalliques difficilement décomposables, on peut encore déterminer la quantité du métal, en les faisant fondre à l'état de poudre fine avec un mélange de nitrate et de carbonate alcalins. Si l'on employait du nitrate alcalin pur, l'action serait souvent trop vive. Le chlorate de potasse, mélangé avec les carbonates alcalins, agit encore plus vivement que le nitrate alcalin.

Les nitrures métalliques sont aussi décomposés par le gaz chlore. Il peut, ainsi qu'*Ufer* l'a remarqué dans l'action du gaz chlore sur le nitrure de chrome, se produire au rouge naissant dans le tube de petites explosions qui proviennent d'une production et d'une décomposition ultérieure du chlorure de nitrogène.

Pour déterminer les quantités excessivement petites de nitrogène qui se trouvent ainsi dans le fer et surtout dans l'acier, *Boussingault* avait proposé de transformer le fer au moyen du sulfure de mercure en sulfure de fer, et de déterminer le volume de nitrogène qui devient libre ainsi. Une quantité excessivement grande de cinabre est nécessaire pour opérer cette transformation. *Boussingault* a du reste remplacé plus tard cette méthode par une autre. On dissout le fer ou l'acier dans un acide, dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique étendus, et on introduit la dissolution étendue d'eau dans une cornue tubulée qui est munie d'un réfrigérant; le protoxyde de fer est précipité dans la cornue par un excès d'hydrate alcalin ou de chaux. Il se produit de l'ammoniaque qui distille et dont on peut facilement déterminer la quantité par méthode volumétrique. Il n'est nécessaire de déterminer l'ammoniaque que dans les 50 premiers centimètres cubes qui passent à la distillation : le reste n'en contient plus. On doit avoir soin que l'oxyde alcalin employé pour opérer la précipitation du protoxyde de fer ne contienne aucune trace de nitrite ou de nitrate alcalins; en effet, par l'action du protoxyde de fer, ces derniers pourraient être partiellement transformés en ammoniaque.

DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE.

L'acide nitrique est incontestablement le degré d'oxydation du nitrogène dont la détermination présente le plus d'importance. Comme l'acide nitrique forme avec toutes les bases des combinaisons salines neutres solubles (et dans quelques cas seulement, des combinaisons basiques insolubles), on ne peut pas le précipiter de ses dissolutions sous la forme d'une combinaison insoluble.

Lorsque l'acide nitrique se trouve dans une liqueur qui ne contient en outre aucun autre acide, on en détermine très rapidement la quantité par un essai acidimétrique en saturant la liqueur acide par une dissolution d'hydrate de potasse ou de soude d'une concentration déterminée (page 1028).

On détermine souvent la quantité d'acide nitrique contenue dans une dissolution, de la même manière que celle de l'acide phosphorique (page 694) et de l'acide arsénique (page 527), en ajoutant un poids déterminé d'oxyde de plomb, en évaporant le tout jusqu'à siccité et en maintenant le résidu à une température de 100 à 120 degrés jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer aucune perte de poids. L'excès donne la quantité d'acide nitrique.

Cette méthode ne donne du reste qu'un résultat incertain : du moins le résultat n'est pas aussi certain que pour l'acide phosphorique et les autres acides analogues dont les sels de plomb ne sont pas décomposables par une faible calcination. L'oxyde de plomb forme avec l'acide nitrique plusieurs combinaisons insolubles qui contiennent de l'eau dont elles conservent encore une partie à 100 degrés, et absorbent l'acide carbonique de l'air. Il est donc difficile d'arriver à ce que la masse desséchée soit exempte d'acide carbonique et d'eau.

Il vaut donc bien mieux, au lieu d'oxyde de plomb, employer l'hydrate de baryte. On ajoute à la liqueur acide une quantité d'une dissolution d'hydrate de baryte (eau de baryte) assez grande pour que le papier rouge de tournesol bleuisse fortement. On chauffe légèrement et on fait passer lentement dans la liqueur un courant d'acide carbonique pour séparer l'excès de baryte à l'état de carbonate de baryte. Mais comme l'excès d'acide carbonique pourrait dissoudre une petite quantité de carbonate de baryte, on évapore le tout avec précaution jusqu'à siccité (en ayant soin de terminer l'évaporation au bain-marie). On traite par l'eau la masse desséchée et on filtre. Tout le carbonate de baryte reste insoluble, tandis que la totalité de l'acide nitrique passe à l'état de nitrate de baryte. La liqueur, essayée au moyen du papier de tournesol, doit être neutre et non basique.

La quantité de nitrate de baryte contenue dans la dissolution filtrée sert à la détermination de l'acide nitrique ; pour y arriver, on peut suivre deux méthodes. Ou bien on évapore jusqu'à siccité la dissolution de nitrate de

baryte et on pèse la masse évaporée; l'évaporation, du moins vers la fin, doit être opérée au bain-marie. Ou bien on ajoute de l'acide sulfurique étendu à la dissolution de nitrate de baryte et on déduit du poids du sulfate de baryte précipité la quantité de nitrate de baryte ou d'acide nitrique. Un atome de sulfate de baryte correspond à un atome de nitrate de baryte ou à un atome d'acide nitrique anhydre. Comme le sulfate de baryte a été précipité par un excès d'acide sulfurique, il est exempt de tout mélange de matières étrangères et peut être facilement lavé. Cette méthode doit donc être préférée à la première.

Si l'on n'a pas ajouté à la dissolution de l'acide nitrique une trop grande quantité d'hydrate de baryte, la précipitation de l'excès de baryte par l'acide carbonique n'est pas précisément nécessaire. Si on évapore lentement le tout, la baryte libre est complètement transformée par l'acide carbonique de l'air en carbonate de baryte, qui reste comme résidu insoluble lorsque, après avoir évaporé la masse jusqu'à siccité, on la traite par l'eau.

Dans ce mode de détermination de l'acide nitrique, on peut employer, au lieu d'hydrate de baryte, le carbonate de baryte. Si la dissolution d'acide nitrique n'est pas trop étendue, l'emploi du carbonate de baryte conduit aussi bien au but : il présente même l'avantage que l'opération est moins compliquée; en effet, on n'a besoin que de faire digérer à chaud le carbonate de baryte avec l'acide nitrique, ou même de le faire bouillir avec cet acide, jusqu'à ce que la liqueur n'exerce plus une réaction acide sur le papier de tournesol : la liqueur doit alors être filtrée, puis précipitée immédiatement par l'acide sulfurique étendu : de la quantité de sulfate de baryte obtenu, on peut déduire la quantité d'acide nitrique. On peut aussi employer un poids déterminé de carbonate de baryte et peser le résidu insoluble qui reste après la digestion avec l'acide nitrique : la quantité de l'acide nitrique est obtenue par la diminution de poids. — Si l'acide nitrique se trouve dans une liqueur très étendue, il est plus sûr d'employer l'eau de baryte, parce qu'un acide excessivement étendu n'est neutralisé complètement qu'avec difficulté par le carbonate de baryte, et qu'une partie de cet acide peut se volatiliser par évaporation avant d'agir sur le carbonate de baryte.

On peut réussir également à opérer cette détermination en employant le carbonate de chaux au lieu du carbonate de baryte; l'emploi du premier donne des résultats aussi exacts que celui du second.

Pour déterminer l'acide nitrique libre dans une dissolution aqueuse, on peut, suivant *Schaffgotsch*, employer l'ammoniaque. On ajoute à la dissolution acide un excès de liqueur ammoniacale; on évapore jusqu'à siccité dans une capsule de platine chauffée au bain-marie, et on chauffe le nitrate d'ammoniaque ainsi desséché, au bain d'air, jusqu'à une température de 115 à 120 degrés, à laquelle il ne s'en volatilise aucune trace. Du poids du sel desséché ainsi obtenu, on déduit la quantité d'acide nitrique.

Cette méthode qui donne bien moins de peine, fournit un résultat aussi

exact que l'emploi de l'eau de baryte, du carbonate de baryte ou du carbonate de chaux.

DOSAGE DE L'ACIDE NITRIQUE DANS SES COMBINAISONS AVEC LES BASES.

La détermination de l'acide nitrique dans ses combinaisons avec les bases peut être opérée de différentes manières.

Quelques méthodes permettent de déterminer l'acide nitrique dans ses combinaisons avec toutes les bases ; mais d'autres méthodes ne permettent d'en effectuer la détermination que dans les combinaisons dont les bases sont précipitées par les oxydes alcalins et alcalino-terreux, ainsi que par leurs carbonates, ou peuvent être séparées par l'hydrogène sulfuré. Il existe en outre plusieurs méthodes, au moyen desquelles on détermine l'acide nitrique dans ses combinaisons par la perte, soit en le chassant de la combinaison, soit en le décomposant.

Dosage de l'acide nitrique dans ses combinaisons salines par la calcination avec le cuivre métallique.

On mélange le sel à analyser avec du cuivre métallique très divisé. On doit opérer ici comme il a été indiqué avec détail page 1033, et déduire la quantité d'acide nitrique du volume du gaz nitrogène obtenu. On peut bien traiter de cette manière tous les nitrates, même les nitrates alcalins et alcalino-terreux ainsi que les nitrites ; cependant, les combinaisons de l'acide nitrique avec les bases faibles sont décomposées ainsi plus facilement que les combinaisons de l'acide nitrique avec les bases fortes. — D'autres métaux, comme le fer, décomposent les nitrates aussi complètement que le cuivre. Si le fer contient du charbon, ce charbon est transformé en acide carbonique.

On peut aussi dans les degrés d'oxydation du nitrogène, en partant de leur décomposition par le cuivre métallique, déterminer le nitrogène par la perte ; on détermine alors la quantité d'oxygène contenue dans l'oxyde de cuivre produit, comme *Petersen* l'a proposé. On peut arriver à ce résultat en faisant passer, immédiatement après l'expérience, du gaz hydrogène dans le tube à combustion que l'on a eu soin de laisser refroidir, et de mettre en communication avec un tube à chlorure de calcium ; on détermine ainsi la quantité d'eau produite, en chauffant le tube pendant que l'on y fait passer le courant d'hydrogène, et on en déduit la quantité d'oxygène qui était combinée au cuivre. *Petersen* a encore déterminé la quantité d'oxyde de cuivre produite, dans son mélange avec le cuivre métallique, en faisant bouillir le tout avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il se soit produit une dissolution incolore de protochlorure de cuivre ; la dissolution filtrée est oxydée par l'acide nitrique et l'oxyde de cuivre est précipité par l'hydrate de potasse. La moitié de l'oxyde de cuivre obtenu peut être considérée comme se trouvant à l'état de bioxyde de cuivre

mélangé avec du cuivre métallique, et son oxygène représente le degré d'oxydation du nitrogène employé.

Dans les analyses des combinaisons que l'acide nitrique forme avec les oxydes du mercure, *Marignac* a déterminé le nitrogène de la manière suivante, qui est très simple : Le sel à analyser était introduit au fond d'un tube à combustion qui était ensuite rempli de cuivre métallique très poreux, et mis en communication avec un tube en U contenant de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique. De ce tube en U, un tube recourbé conduisait dans une cloche graduée remplie de mercure qui pouvait être levée ou baissée à volonté, en sorte que cet appareil s'accordait essentiellement avec l'appareil représenté page 1053. Lorsque la calcination était terminée, on laissait refroidir complètement l'appareil ; on déterminait l'augmentation du volume de l'air, qui donnait la proportion du nitrogène, et l'augmentation de poids du tube en U qui donnait la quantité d'eau du sel. Si l'on a employé un tube étroit et une quantité de sel de mercure assez grande pour obtenir 80 à 120 centimètres cubes de gaz nitrogène, l'erreur qui peut provenir de l'absorption de l'oxygène, est à peine observable. Les sels, en se décomposant, perdent d'abord l'eau et laissent ensuite dégager du gaz nitrogène sec qui entraîne complètement la vapeur d'eau dans le tube à absorption ; le mercure se dégage enfin sous forme de vapeurs et se condense si complètement entre le bouchon et le cuivre métallique qu'il ne rend pas la détermination de l'eau inexacte.

On peut analyser, de la même manière que les combinaisons de l'acide nitrique avec l'oxyde de mercure, les combinaisons de cet acide avec les autres bases, qui sont décomposées au rouge, et laissent ainsi de l'oxyde pur comme résidu. Ce sont surtout les combinaisons de l'acide nitrique avec les oxydes alcalins et les oxydes alcalino-terreux qui ne peuvent pas être analysées ainsi.

Dosage de l'acide nitrique dans ses combinaisons salines par méthode volumétrique.

On possède surtout deux méthodes au moyen desquelles cette détermination peut être opérée avec exactitude. Par l'une de ces méthodes, on peut déterminer l'acide nitrique dans toutes ses combinaisons salines ; par l'autre méthode, on ne peut effectuer cette détermination que dans les combinaisons dont les bases peuvent être précipitées par les oxydes alcalins, et par leurs carbonates.

La première méthode s'appuie sur ce que, en présence du chlorure de fer et de l'acide chlorhydrique libre, l'acide nitrique d'un nitrate se transforme en bioxyde de nitrogène ; en même temps il se produit du sesquichlorure de fer et de l'eau, et la base est changée en chlorure. Le gaz bioxyde de nitrogène qui se dissout dans le protochlorure de fer en excès, est chassé par l'ébullition. On détermine après l'expérience l'excès de protochlorure de fer qui a été préparé au moyen d'un poids déterminé de fer ; cette détermination peut être opérée au moyen de l'hypermanganate de potasse

(page 137). Un poids atomique d'acide nitrique dans le sel employé correspond à 6 atomes de protochlorure de fer.

Nous devons à *Pelouze* cette méthode, qui ne donne du reste des résultats exacts et certains que lorsque l'expérience a été effectuée dans une atmosphère de gaz hydrogène, comme *Fresenius* l'a proposé, ou dans une atmosphère de gaz acide carbonique.

On opère dans une cornue tubulée d'environ 200 centimètres cubes qui présente une légère inclinaison, de manière que les liqueurs qui se condensent, puissent couler de nouveau dans la panse de la cornue. On introduit dans la panse de la cornue un poids exactement déterminé de fil de clavecin (environ 1^{er},5), puis 30 à 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré fumant. On fait passer par la tubulure de la cornue dans cette cornue du gaz hydrogène ou mieux du gaz acide carbonique, au moyen d'un tube communiquant avec un appareil convenable. Le col de la cornue peut être mis en communication avec un tube en U qui contienne une petite quantité d'eau, pour empêcher qu'il n'entre de l'air atmosphérique; il vaut mieux adapter à l'orifice extérieur du col de la cornue, au moyen d'un bouchon, un tube qui soit étiré en une pointe fine. On chauffe légèrement jusqu'à ce que la dissolution du fer soit complètement effectuée, et on laisse refroidir sans interrompre le courant de gaz. Après le complet refroidissement, on introduit le nitrate à analyser (dont la quantité d'acide nitrique ne doit pas s'élever à plus de 0^{er},200 environ), avec le petit tube dans lequel elle a été pesée, dans la panse de la cornue par la tubulure, puis on ferme cette dernière; on chauffe jusqu'à ce que la liqueur entre en ébullition, et on continue à faire bouillir jusqu'à ce que la liqueur à laquelle le bioxyde de nitrogène communique une couleur foncée, ait pris la couleur du sesquichlorure de fer. On laisse refroidir complètement en continuant à faire passer le gaz, on étend d'eau, puis on détermine la quantité de fer qui se trouve encore à l'état de protoxyde de fer au moyen d'une dissolution d'hypermanganate de potasse.

Les résultats qui sont obtenus par cette méthode sont exacts. On peut, ainsi que cela a déjà été observé, analyser de cette manière un nitrate quelconque, et notamment, ce qui présente une importance toute particulière, les combinaisons de l'acide nitrique avec les oxydes alcalins dont l'analyse présente de l'importance au point de vue technique.

La seconde méthode au moyen de laquelle on peut déterminer l'acide nitrique dans ses combinaisons par méthode volumétrique, a été proposée par *Langer* et *Wawrkievicz*. Elle ne peut être appliquée qu'à l'analyse des combinaisons de l'acide nitrique, dont les bases peuvent être complètement séparées par les hydrates alcalins ou par les carbonates alcalins. Elle consiste à dissoudre dans l'eau un poids exactement déterminé du nitrate et à y ajouter une dissolution d'hydrate de potasse ou d'hydrate de soude, ou bien de carbonate de soude d'une force connue, jusqu'à ce qu'il se produise une réaction fortement alcaline. Si l'on n'a pas à sa disposi-

tion une liqueur alcaline normale, on emploie un poids déterminé de carbonate de soude ; on chauffe pendant quelque temps ; suivant les différents nitrates, on doit chauffer plus ou moins longtemps (il n'est même quelquefois pas besoin de chauffer) pour séparer la base, et employer tantôt de l'hydrate alcalin, tantôt du carbonate de soude. On transvase ensuite la liqueur avec le précipité dans un vase à mélange ; on laisse le précipité se déposer complètement ; on prend un volume déterminé de la liqueur claire qui surnage le précipité, et on y détermine, au moyen d'une liqueur acide normale, la quantité d'oxyde alcalin libre ou de carbonate alcalin. Un atome d'alcali employé correspond à un atome d'acide nitrique.

Lorsque le nitrate à analyser ne se dissout pas complètement dans l'eau, comme le nitrate de bismuth, ou lorsqu'il est insoluble dans l'eau, comme quelques nitrates basiques, on le fait digérer, ou bien on le fait bouillir avec une liqueur alcaline qui en effectue ordinairement la décomposition complète. On pourrait aussi dissoudre dans un volume déterminé d'acide nitrique normal ces combinaisons qui ne sont pas solubles dans l'eau ou sont décomposées par l'eau, et retrancher cet acide nitrique de la quantité d'acide nitrique trouvée. Quelquefois il faut attendre très longtemps pour que la base se soit séparée complètement et que la liqueur surnageante soit complètement claire. Si l'on ne veut pas attendre qu'il en soit ainsi, on peut en filtrer une partie sur un filtre qui n'ait pas été préalablement humecté.

Les combinaisons que les oxydes alcalino-terreux forment avec l'acide nitrique, sont précipitées à la température ordinaire par des dissolutions de carbonate de soude d'un titre déterminé ; il en est de même des combinaisons de l'oxyde de plomb. Le nitrate de zinc et les nitrates de cobalt et de nickel, lorsqu'on veut les décomposer par une dissolution de carbonate de soude, doivent être chauffés légèrement, et non fortement. Les combinaisons que l'acide nitrique forme avec l'oxyde de cuivre et l'oxyde d'argent, sont précipitées par des dissolutions d'hydrate alcalin d'un titre connu : les premières doivent être précipitées à chaud, et on doit continuer à chauffer jusqu'à ce que l'oxyde de cuivre se soit séparé avec une couleur brun-noirâtre ; les dernières sont précipitées à la température ordinaire. Les combinaisons de l'acide nitrique avec l'oxyde de bismuth sont décomposées par le carbonate de soude et chauffées pendant quelque temps avec ce carbonate ; il s'écoule quelque temps avant que l'oxyde se dépose complètement, et que la liqueur qui le surnage, devienne entièrement claire.

Pour arriver à une grande exactitude, on doit, en faisant le calcul, retrancher du volume de la liqueur le volume du précipité.

On peut aussi déterminer de cette manière l'acide nitrique contenu dans le nitrate d'ammoniaque. On décompose la dissolution par une dissolution d'hydrate alcalin d'une concentration déterminée, et on chauffe jusqu'à ce que toute l'ammoniaque se soit volatilisée.

L'expérience a démontré qu'en employant cette méthode, on obtient des résultats très exacts, et, dans la plupart des cas, plus exacts que par le protochlorure de fer, conformément à la méthode précédente. Lorsque l'oxyde est facilement séparé du nitrate par l'oxyde alcalin, et lorsque la liqueur surnageante devient rapidement claire, cette méthode n'exige pas un espace de temps plus long que l'autre. — L'emploi de ce procédé présente l'avantage de permettre de déterminer la quantité de la base qui a été séparée, ce qui offre de grandes difficultés lorsqu'on suit les autres méthodes.

Elle présente au contraire l'inconvénient que, ainsi qu'on l'a déjà indiqué, elle ne peut pas être employée lorsque l'acide nitrique est combiné avec des oxydes alcalins fixes, et qu'elle donne des résultats inexacts lorsque la combinaison contient d'autres acides que l'acide nitrique. En effet, tous les acides peuvent se comporter comme l'acide nitrique, et saturer, comme cet acide, une partie de l'oxyde alcalin qui a été ajouté. Cette méthode ne peut donc pas être employée pour les analyses industrielles, l'acide nitrique étant alors fréquemment souillé de sels étrangers.

Dosage de l'acide nitrique à l'état de bioxyde de nitrogène.

Lorsqu'un acide nitrique de concentration moyenne se trouve en contact avec des métaux, il les oxyde, et se change, dans la plupart des cas, en bioxyde de nitrogène. On a cherché souvent à déduire la quantité de l'acide nitrique de la quantité du bioxyde de nitrogène obtenu.

Walter Crum a indiqué la méthode suivante pour déterminer la quantité d'acide nitrique contenue dans les combinaisons salines de cet acide. Dans un tube gradué, rempli de mercure, qui a été retourné sur le mercure, on introduit un poids déterminé du sel, puis de l'eau pour le dissoudre ; on ajoute ensuite un très grand excès d'acide sulfurique concentré ; pour 1 volume d'eau, on emploie environ 3 volumes d'acide sulfurique. Par l'action que l'acide nitrique devenu libre exerce sur le mercure, il commence à se dégager du bioxyde de nitrogène, et, au bout d'un espace de deux heures environ, tout l'acide nitrique doit être transformé en bioxyde de nitrogène, sans qu'il soit besoin de chauffer extérieurement. Il est nécessaire d'agiter de temps en temps, ce que l'on peut opérer en faisant subir un léger choc horizontal à la partie supérieure du tube. Lorsque le volume du gaz n'augmente plus, on le détermine exactement, ainsi que la hauteur de la colonne de mercure et la hauteur de l'acide sulfurique ; on y fait ensuite pénétrer une dissolution concentrée chaude de sulfate de protoxyde de fer. Lorsqu'on a employé une quantité suffisante de la dissolution, la totalité du gaz est absorbée, à l'exception toutefois d'une très petite quantité de gaz nitrogène qui provient d'une petite quantité d'air atmosphérique. On doit donc déduire le quart du volume du gaz non absorbé. En présence de l'acide sulfurique, il n'est pas nécessaire de faire au volume du gaz bioxyde de nitrogène la cor-

reaction afférente à son humidité ; on ne doit tenir compte que de l'état du thermomètre et de l'état du baromètre. La quantité du gaz bioxyde de nitrogène absorbée donne la quantité d'acide nitrique contenue dans le sel.

Cette méthode donne des résultats exacts. On doit cependant observer que, même pour de petites quantités de nitrate (0^{sr},4 environ), la décomposition de l'acide nitrique n'est pas terminée en deux heures ; un temps plus long est nécessaire et on fait bien de laisser le tout en contact pendant plusieurs jours.

Walter Crum a déterminé de cette manière l'acide nitrique, non-seulement dans le nitrate de potasse, mais aussi dans la poudre-coton. Il s'était préalablement assuré par l'expérience, que la présence des matières organiques n'empêchait pas le bioxyde de nitrogène de devenir libre.

Pour les substances pulvérulentes qui ne peuvent que difficilement être introduites au travers du mercure sans qu'il se produise une perte, *Walter Crum* se sert d'un petit tube de verre ; il vaut mieux envelopper la poudre dans du papier à filtre et l'introduire ainsi dans le tube gradué. La poudre-coton doit être pressée entre les doigts avant d'être introduite dans le tube, afin d'être aussi exempte d'air que possible.

On ne réussit pas à déterminer l'acide nitrique contenu dans les nitrates, et notamment dans les nitrates alcalins, en chauffant leur dissolution, après y avoir ajouté de l'acide chlorhydrique et un poids déterminé de cuivre pur en lames, en laissant refroidir au contact de l'air et en déduisant de la perte de poids la quantité d'acide nitrique contenue dans la dissolution. On part ici de l'hypothèse que 3 atomes de l'oxygène de l'acide nitrique décomposent l'acide chlorhydrique et donnent naissance à du protochlorure de cuivre, de sorte que 6 atomes de cuivre métallique correspondent à 1 atome d'acide nitrique.

Bien que l'on prenne toute sorte de précautions, on n'obtient pas des résultats satisfaisants par cette méthode, même lorsque l'oxygène de l'air atmosphérique a été complètement chassé de l'appareil et remplacé par du gaz acide carbonique. La quantité plus ou moins grande de cuivre qui est entrée en dissolution dépend de la quantité et de la concentration de l'acide chlorhydrique, et de l'intensité plus ou moins grande de la chaleur. Si l'on fait bouillir fortement, il peut, au lieu de bioxyde de nitrogène, se dégager de l'acide nitreux, et il se dissout moins de cuivre ; si l'on chauffe longtemps à une température peu élevée, il paraît se former un peu de protoxyde de nitrogène et il se dissout plus de cuivre. Il paraît en être de même lorsqu'on emploie beaucoup d'acide chlorhydrique.

On n'obtient pas non plus des résultats satisfaisants en chauffant un poids déterminé d'argent pur en lames avec la dissolution du nitrate et avec de l'acide sulfurique étendu dans une atmosphère de gaz acide carbonique. Il se volatilise une petite quantité d'acide nitrique, même en chauffant à la température peu élevée à laquelle la dissolution de l'argent s'opère lentement.

Si l'on cherche à dissoudre au moyen d'une dissolution concentrée de

sulfate de protoxyde de fer le gaz bioxyde de nitrogène qui se dégage lorsqu'on traite un poids déterminé du nitrate par une lame d'argent et par l'acide sulfurique étendu, le résultat que l'on obtient en déduisant la quantité du gaz de l'augmentation de poids de la dissolution, n'est pas exact et n'approche même pas de la vérité. Le bioxyde de nitrogène est absorbé trop lentement par la dissolution de protoxyde de fer, et on obtient des résultats très inexacts, même lorsque le dégagement de gaz est très lent. et lorsqu'on a soin de faire passer le gaz dans plusieurs appareils à boules qui sont remplis de dissolution de protoxyde de fer..

Dosage de l'acide nitrique au moyen de la chaux sodée.

Nous avons déjà indiqué page 1057, que l'acide nitrique ne peut pas être déterminé dans ses combinaisons salines, et même dans les combinaisons qu'il forme avec les substances organiques, de la même manière que les autres substances nitrogénées, en transformant au moyen de la chaux sodée leur nitrogène en ammoniaque. Il en est de même pour les substances organiques dont le nitrogène est dû à l'action de l'acide nitrique. Ces substances se distinguent toutes par la grande quantité d'oxygène qu'elles contiennent, et qui, lorsqu'on calcine avec la chaux sodée, se combine surtout avec le carbone de la substance organique, et le transforme par oxydation en acide carbonique. Dans la décomposition de ces combinaisons, la quantité d'hydrogène qui est mise en liberté, n'est pas suffisante pour transformer tout le nitrogène en ammoniaque. Cette transformation s'effectue d'autant plus complètement que l'on ajoute au mélange de la substance à analyser et de chaux sodée, une plus grande quantité d'une substance organique exempte de nitrogène, comme le sucre par exemple ; mais lors même que l'on ajoute une quantité considérable de sucre, il n'est pas possible de transformer complètement par cette méthode le nitrogène en ammoniaque.

Dosage de l'acide nitrique dans les nitrates par la distillation avec l'acide sulfurique.

Une très bonne méthode pour déterminer l'acide nitrique dans ses combinaisons avec les bases, et notamment avec les oxydes alcalins, qui mérite d'être employée dans les analyses industrielles bien plus fréquemment qu'elle ne l'a été jusqu'ici, est la distillation de ces combinaisons avec l'acide sulfurique. Elle présente le grand avantage de pouvoir être employée pour tous les nitrates, notamment pour les nitrates alcalins, même lorsqu'ils sont mélangés avec une quantité considérable de chlorures. La distillation doit cependant être conduite avec précaution ; si, en effet, on emploie une trop petite quantité d'eau et une température trop élevée, l'acide nitrique qui passe à la distillation, est décomposé en partie et est souillé de quantités assez considérables d'acide sulfurique.

On peut effectuer la distillation de l'acide nitrique par deux méthodes :

on distille à une température déterminée qui ne doit pas être trop élevée, ou bien dans une atmosphère raréfiée.

On emploie environ 1 à 2 grammes du nitrate à analyser ; on les introduit dans une petite cornue tubulée, puis on y verse au moyen d'un entonnoir un mélange de 1 volume d'acide sulfurique et de 2 volumes d'eau que l'on a préalablement laissé refroidir ; on doit avoir soin de ne pas salir le col de la cornue. Après avoir étiré légèrement le col de la cornue et l'avoir courbé légèrement vers le bas, on le met en communication au moyen d'un tube de caoutchouc avec un récipient comme celui qui est représenté page 641. On introduit dans ce récipient un volume exactement déterminé d'une dissolution d'oxyde alcalin, de potasse ou de soude d'une concentration déterminée. Pour 1 gramme de nitrate, on emploie environ 10 centimètres cubes d'eau et 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. La petite cornue est enfoncée dans un bain de sable de manière à entrer jusqu'au col dans le sable, dans lequel on place la boule d'un thermomètre ; le tout doit être disposé de manière que la cornue et la boule du thermomètre se trouvent à 2 centimètres environ du fond de ce bain de sable. Lorsqu'on chauffe le bain de sable à 160 degrés ou même à 175 degrés et lorsqu'on le maintient à cette température jusqu'à ce qu'il ne distille plus de liquide, on obtient la totalité de l'acide nitrique sans mélange d'acide sulfurique. On détermine par méthode volumétrique (page 1028), la quantité d'acide nitrique qui a distillé.

L'opération exige trois ou quatre heures lorsqu'on emploie 1 à 2 grammes de nitrate. Aucune trace d'acide nitrique n'est décomposée à la température que nous avons indiquée, et il ne se montre pas de vapeurs rouges, même vers la fin de la distillation. Si cependant on élève pendant la distillation la température à 190 degrés, l'acide nitrique qui distille, contient de l'acide sulfurique dont il ne se trouve que des traces.

Si la distillation est opérée à une température de 150 degrés, on obtient la totalité de l'acide nitrique (complètement exempt d'acide sulfurique), mais au bout d'un temps bien plus long.

Lorsqu'on emploie une température plus élevée, on peut, en ajoutant du chromate de potasse, éviter la décomposition de l'acide nitrique ; mais on ne peut pas empêcher que cet acide nitrique soit souillé d'acide sulfurique.

On peut opérer la distillation de l'acide nitrique à une température plus basse dans une atmosphère raréfiée, sans employer de thermomètre. L'emploi d'une pompe à air est inutile. On introduit dans la cornue tubulée le volume déterminé d'eau et d'acide sulfurique concentré, puis on met, dans un ballon à col étroit, d'une contenance d'environ 200 centimètres cubes, la quantité nécessaire de dissolution étendue de potasse ou de soude de manière à occuper 30 centimètres cubes. On réunit ensuite au moyen d'un tube de caoutchouc le ballon avec la cornue, de manière que l'extrémité effilée de la cornue pénètre presque jusque dans la panse du ballon, et on chauffe jusqu'à l'ébullition le contenu de la cornue ainsi que celui

du ballon, en ayant soin de tenir la tubulure ouverte. Lorsque l'air a été chassé de l'appareil par une ébullition prolongée, on introduit dans la cornue par la tubulure le nitrate préalablement pesé dans un petit tube de verre ; on ferme immédiatement avec soin la tubulure, et on enlève en même temps la lampe qui a servi à porter à l'ébullition le contenu de la cornue et celui du ballon. On distille alors l'acide nitrique au bain-marie, en refroidissant le ballon. On détermine ensuite la quantité d'acide nitrique par méthode volumétrique.

On obtient de cette manière des résultats très exacts. L'acide qui passe à la distillation, ne contient jamais de trace d'acide sulfurique.

Si l'on croit que, par une seule distillation, tout l'acide nitrique contenu dans la cornue n'a pas distillé, on peut faire refroidir la cornue et chauffer le ballon pour faire passer de nouveau par volatilisation l'eau dans la cornue ; on peut alors soumettre le contenu de la cornue à une nouvelle distillation. Cependant cette distillation n'est presque jamais nécessaire.

Cette méthode de détermination de l'acide nitrique peut être appliquée à tous les nitrates, et notamment aux nitrates alcalins, pour lesquels on ne peut pas employer la méthode volumétrique décrite page 1087. Elle présente en outre le grand avantage qu'après la distillation de l'acide nitrique, on peut analyser exactement les bases qui sont restées à l'état de sulfates et en déterminer la quantité. De plus, cette méthode de dosage de l'acide nitrique peut également être employée lorsque le nitrate est encore mélangé avec d'autres sels, notamment avec des chlorures. Elle peut donc surtout être employée dans les analyses industrielles.

Si le nitrate est mélangé avec un chlorure, on ajoute au contenu de la cornue, outre l'acide sulfurique et l'eau, une dissolution de sulfate d'argent, et on effectue la distillation par l'un ou l'autre des procédés de distillation indiqués ci-dessus. On obtient ainsi l'acide nitrique exempt d'acide chlorhydrique et on peut en déterminer la quantité par méthode volumétrique.

Si le nitrate contient une forte proportion de chlorure, il faut employer, au lieu de sulfate d'argent peu soluble, de l'oxyde d'argent humide, parce que le sulfate d'argent solide n'est décomposé qu'à sa surface. — Il ne convient pas d'employer l'oxyde de mercure, au lieu d'oxyde d'argent, pour retenir le chlore, à cause de la volatilité du bichlorure de mercure ; ce dernier commence à se volatiliser même au-dessous de 150 degrés.

Dosage de l'acide nitrique dans ses combinaisons salines par la séparation au moyen des oxydes alcalino-terreux.

Nous avons déjà indiqué, page 1083, que l'acide nitrique libre, en dissolution aqueuse, peut très bien être dosé, en le combinant avec la baryte ou la chaux. Comme ces bases, tant à l'état d'hydrate qu'à l'état de carbonate, séparent complètement la plupart des oxydes métalliques de leurs combinaisons avec les acides, et notamment avec l'acide nitrique,

on peut utiliser avec beaucoup d'avantage cette méthode pour déterminer avec exactitude la quantité de cet acide, lorsqu'il est combiné avec ces bases. Si le nitrate est soluble dans l'eau, on décompose la dissolution par l'hydrate de baryte, par le carbonate de baryte ou par le carbonate de chaux. Dans le premier cas, on chauffe pendant quelque temps la dissolution avec un excès d'eau de baryte; on sépare de la dissolution filtrée l'excès de baryte au moyen de l'acide carbonique; on chauffe avant de filtrer le précipité et on déduit l'acide nitrique de la quantité de nitrate de baryte que l'on obtient en évaporant jusqu'à siccité, ou mieux de la quantité de sulfate de baryte correspondant, conformément aux indications qui ont été données page 1084. Le précipité est dissous dans un acide, dans l'acide chlorhydrique par exemple; la baryte dissoute est séparée au moyen de l'acide sulfurique étendu et la base est déterminée par les méthodes décrites précédemment.

Si, au lieu d'hydrate de baryte, on emploie le carbonate de baryte, il faut chauffer pendant quelque temps la dissolution du nitrate avec un excès de carbonate de baryte, filtrer et déterminer dans la liqueur filtrée l'acide nitrique de la même manière.

Si l'on a employé du carbonate de chaux pour opérer la décomposition du nitrate, on fait bouillir également la dissolution du nitrate pendant quelque temps avec le carbonate de chaux. La détermination de l'acide nitrique à l'état de nitrate de chaux dans la liqueur filtrée ne doit pas être recommandée à cause de l'hygroscopicité de ce sel; il est plus convenable de précipiter de la dissolution de nitrate de chaux la chaux à l'état d'oxalate de chaux au moyen de l'oxalate d'ammoniaque; cet oxalate de chaux peut ensuite être transformé en chaux pure par la calcination (page 33); du poids de cette chaux, on déduit la quantité d'acide nitrique.

Pour analyser le nitrate à l'état solide, on peut, après l'avoir réduit en poudre, ajouter de l'eau et le chauffer immédiatement avec l'eau de baryte ou avec les carbonates alcalino-terreux. Les nitrates qui sont décomposés par l'eau comme le nitrate de bismuth et les nitrates basiques insolubles, peuvent être traités de la même manière.

L'acide nitrique peut être déterminé de cette manière dans la plupart de ses combinaisons avec les oxydes métalliques; en effet, la majeure partie de ces oxydes est complètement précipitée par les oxydes alcalino-terreux de ses combinaisons avec les acides, du moins avec l'aide de la chaleur. Mais la détermination de l'acide nitrique dans les nitrates alcalins fixes qui présente surtout de l'importance, ne peut pas être opérée au moyen des oxydes alcalino-terreux (en exceptant toutefois la détermination de l'acide nitrique dans le nitrate d'ammoniaque qui réussit très bien au moyen des oxydes alcalino-terreux). La détermination de l'acide nitrique des nitrates ne peut pas non plus être opérée au moyen des oxydes alcalino-terreux, lorsque les nitrates sont mélangés avec d'autres sels et notamment avec des chlorures.

Dosage de l'acide nitrique dans les nitrates métalliques par la séparation des bases au moyen de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures solubles.

Les oxydes métalliques qui peuvent être séparés complètement de leurs dissolutions à l'état de sulfures au moyen de l'hydrogène sulfuré, peuvent être séparés entièrement de l'acide nitrique au moyen de ce réactif. Lorsqu'on a séparé l'oxyde métallique au moyen du gaz hydrogène sulfuré, la liqueur, filtrée et séparée ainsi du sulfure, contient la totalité de l'acide nitrique qui peut être déterminé dans sa dissolution aqueuse, par les méthodes décrites précédemment.

Il est toutefois de la plus grande importance d'éliminer entièrement l'hydrogène sulfuré de la dissolution nitrique filtrée et séparée ainsi du sulfure. Si l'on n'a pas pris cette précaution, cela peut occasionner des inexactitudes très grandes dans les résultats de l'analyse. Si on traite la liqueur par l'hydrate de baryte ou par les carbonates alcalino-terreux, il se forme en présence de l'hydrogène sulfuré un sulfure qui se transforme facilement, lorsqu'on chauffe la liqueur, en hyposulfite qui se dissout avec le nitrate alcalino-terreux. Si l'on voulait donc obtenir la quantité de ce dernier par évaporation, elle serait trop forte, et le poids du sulfate de baryte obtenu en précipitant par l'acide sulfurique la dissolution de nitrate de baryte serait également trop fort. L'hyposulfite de baryte est très peu soluble; mais il peut s'en dissoudre par l'ébullition avec l'eau une quantité suffisante pour que l'on obtienne une quantité plus grande de sulfate de baryte et que l'on en déduise par le calcul une quantité d'acide nitrique plus grande que celle qui existe dans le sel analysé.

Pour obvier à cet inconvénient, on doit, après avoir séparé l'oxyde métallique au moyen de l'hydrogène sulfuré, ajouter une dissolution de sulfate de cuivre à la liqueur filtrée et séparée ainsi du sulfure, additionner seulement ensuite le tout d'eau de baryte ou d'un carbonate alcalino-terreux qui précipite tout l'oxyde de cuivre de l'excès de sel de cuivre, et opérer comme il a été indiqué précédemment.

En précipitant l'oxyde métallique d'un nitrate au moyen du sulfure d'ammonium et en décomposant au moyen des oxydes alcalino-terreux la liqueur filtrée et séparée du sulfure, la formation de l'hyposulfite alcalino-terreux se produit encore plus rapidement. Cette méthode doit donc être entièrement rejetée.

On se servait autrefois également d'une dissolution de sulfure de baryum pour décomposer le nitrate. Dans la liqueur séparée du sulfure, on décomposait l'excès de sulfure de baryum au moyen du gaz acide carbonique. Mais il se formait encore de l'hyposulfite de baryte, ce qui empêchait que cette méthode ne puisse être employée.

Dans la séparation de l'acide nitrique au moyen de l'hydrogène sulfuré, on doit avoir soin que la dissolution du nitrate soit étendue lorsqu'on la traite par l'hydrogène sulfuré. Si la dissolution est très concentrée, l'acide

nitrique plus concentré qui se sépare, peut décomposer des traces d'hydrogène sulfuré. Ce fait se produit à un degré très prononcé lorsque le nitrate contient même des traces d'un nitrite.

Il résulte de ce que nous venons de dire que la séparation de l'acide nitrique et des oxydes métalliques au moyen de l'hydrogène sulfuré et des sulfures solubles doit être rejetée : en effet, elle présente des difficultés telles, qu'on doit conseiller d'employer d'autres méthodes pour effectuer la séparation de l'acide nitrique.

Dosage de l'acide nitrique par sa transformation en ammoniacque.

Cette méthode, qui a été proposée par *Martin*, peut donner des résultats très satisfaisants.

Lorsqu'on dissout du zinc dans l'acide sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique en présence de l'acide nitrique ou des nitrates et lorsqu'on ajoute un excès de zinc, il ne se dégage pas de gaz hydrogène ; mais il se forme, outre le sel de zinc, un sel ammoniacal dont la production provient de ce que, par l'action de l'hydrogène, tout le nitrogène de l'acide nitrique est transformé en ammoniacque, pendant que l'oxygène est transformé en eau.

On emploie quatre ou cinq fois autant de zinc métallique (préalablement lavé) que l'on suppose exister d'acide nitrique ; on ajoute ensuite à plusieurs reprises de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. Cette quantité considérable de zinc est nécessaire ; en effet il se dégage toujours une petite quantité d'hydrogène à l'état libre qui n'exerce du reste aucune action sur les autres substances nitrogénées, comme l'acide urique, les bases organiques nitrogénées, etc., que la liqueur pourrait contenir. (La présence seule des substances protéiques peut exercer une influence nuisible sur le résultat).

La quantité d'ammoniacque du sel ammoniacal produit est trouvée par la distillation avec l'hydrate de potasse d'une manière qui sera expliquée plus tard. Un poids atomique d'ammoniacque correspond à un poids atomique d'acide nitrique. On doit naturellement avoir soin que les acides employés soient complètement exempts d'ammoniacque.

Dosage de l'acide nitrique par la perte.

Dans les combinaisons de l'acide nitrique avec les bases fixes, surtout lorsque ces bases peuvent être obtenues à l'état anhydre, on peut dans beaucoup de cas déterminer la base d'une manière quelconque et trouver par la perte la quantité d'acide nitrique.

La manière la plus simple de déterminer dans un nitrate la quantité de la base fixe est d'en effectuer simplement la calcination. La base reste alors dans la plupart des cas à l'état pur comme résidu. L'acide nitrique peut alors être trouvé par la perte lorsque le sel ne contient pas d'eau de cristallisation. Quelques nitrates abandonnent par la calcination la base à

l'état de peroxyde; ce peroxyde peut dans beaucoup de cas perdre de l'oxygène par une forte calcination; mais, souvent aussi, il ne peut pas être transformé en oxyde pur, tel qu'il était contenu dans le nitrate employé. C'est ce qui arrive notamment lorsqu'on calcine les combinaisons de l'acide nitrique avec le protoxyde de manganèse, le protoxyde de fer, l'oxyde de cobalt, etc. Les combinaisons de l'acide nitrique avec la plupart des métaux n'exigent pas, pour être transformées en oxydes, une chaleur aussi forte que les combinaisons de l'acide nitrique avec les oxydes alcalins et les oxydes alcalino-terreux. Dans ces combinaisons, on ne peut pas chasser l'acide nitrique par la calcination assez complètement pour pouvoir déterminer la quantité de la base qui reste comme résidu après la calcination. Les nitrates alcalino-terreux abandonnent par la calcination leur base à l'état pur; mais cette base présente une grande tendance à absorber une petite quantité d'acide carbonique lorsque, pendant la calcination, elle n'a pas été complètement préservée du contact de l'air. Ces nitrates attaquent la substance de presque tous les vases dans lesquels l'expérience a pu être opérée. Cela a lieu du reste à un degré bien plus prononcé dans la calcination des combinaisons de l'acide nitrique avec les oxydes alcalins fixes. (ANALYSE QUALITATIVE, page 719.)

Lorsque, après avoir versé de l'acide sulfurique sur des nitrates, on chauffe le tout, l'acide nitrique est chassé. Si, par une faible calcination, on chasse également l'excès d'acide sulfurique, on peut facilement déduire du sulfate obtenu la quantité d'acide nitrique. Mais si on analyse de cette manière les nitrates alcalins, on doit traiter encore le résidu par une petite quantité de carbonate d'ammoniaque (page 2). Si la combinaison nitrique contient une base très faible qui puisse perdre par la calcination son acide sulfurique en partie ou en totalité; cette méthode de détermination de l'acide ne peut pas être employée. Le traitement du nitrate par l'acide sulfurique peut être opéré dans un creuset de platine. — Si la base du nitrate forme avec l'acide sulfurique, ainsi que cela arrive pour le nitrate de baryte, une combinaison entièrement insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, la base peut être séparée au moyen de l'acide sulfurique de la dissolution d'un poids déterminé du sel, sans qu'il soit nécessaire d'évaporer jusqu'à siccité pour chasser l'excès d'acide sulfurique: On peut également séparer l'acide nitrique de la strontiane, de la chaux et de l'oxyde de plomb en traitant la dissolution de la combinaison par l'acide sulfurique; mais il faut, dans ce cas, ajouter de l'alcool. Si l'on veut en pareil cas déterminer en outre la quantité d'acide nitrique, on ajoute de l'hydrate de baryte ou du carbonate de baryte, immédiatement avant de chasser l'alcool par une légère évaporation et on opère de la manière décrite page 1083. Il ne se produit ainsi aucune perte d'acide nitrique, ce que l'on ne pourrait éviter dans le cas contraire parce que, si l'on n'ajoutait pas une base forte avant d'évaporer, il pourrait se dégager avec les vapeurs d'alcool une petite quantité d'acide nitrique à l'état de nitrite d'oxyde d'éthyle.

Les nitrates qui contiennent des bases fortes, sont transformés par la calcination avec un excès de chlorure d'ammonium en chlorures dont on peut déduire la quantité de la base. Dans ce but, on mélange, dans un creuset de platine ou mieux dans un creuset de porcelaine, le nitrate à analyser avec un excès de chlorure d'ammonium pur et, après avoir mis le couvercle sur le creuset, on chauffe le tout avec précaution à une température rouge que l'on maintient jusqu'à ce qu'il ne se volatilise plus aucune vapeur de chlorure d'ammonium. Si l'on a soin d'ajouter un excès de chlorure d'ammonium, le creuset de platine n'est pas attaqué dans cette opération. Après le refroidissement, on pèse le creuset, on ajoute du chlorure d'ammonium à la masse fondue; on calcine de nouveau tant que l'on peut observer une volatilisation de vapeurs de chlorure d'ammonium et on répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne se produise plus aucune diminution de poids. Ordinairement, trois traitements par le chlorure d'ammonium suffisent pour transformer complètement le nitrate en chlorure correspondant. On terminerait plus tôt l'opération, en pulvérisant de nouveau le résidu après la première calcination et en mélangeant bien la poudre avec du chlorure d'ammonium; mais il n'est pas convenable d'opérer ainsi dans des analyses quantitatives. — Les nitrates alcalins sont surtout complètement transformés en chlorures alcalins par cette méthode. Les nitrates alcalino-terreux sont aussi décomposés par la même méthode; mais la manière dont ils se comportent à l'égard du chlorure d'ammonium n'a pas encore été entièrement examinée. Les nitrates métalliques, du moins ceux qui contiennent des bases fortes, peuvent bien aussi être décomposés complètement; mais la quantité des chlorures produits est difficile à déterminer parce que la plupart d'entre eux sont plus ou moins décomposés par l'action d'une température rouge. Le traitement par le chlorure d'ammonium ne doit du reste pas être recommandé pour les combinaisons de l'acide nitrique avec un grand nombre d'oxydes métalliques, d'autant plus que ces combinaisons sont décomposées plus simplement et plus sûrement par la calcination seule, de telle manière que, dans la plupart des cas, la quantité des bases puisse très bien être déterminée.

Suivant *Schaffgotsch*, on peut très bien décomposer les nitrates comme les carbonates et les oxalates au moyen du borax, et déterminer avec une grande certitude la quantité de la base qui était combinée avec l'acide nitrique (pages 1011 et 1022). Il est du reste tout à fait indispensable de mélanger le nitrate et le borax à l'état de poudre fine, parce que, sans cela, il se produirait un fort boursoufflement, dans la décomposition du premier par l'action de la chaleur et la matière pourrait être projetée, de sorte que, même en observant toute espèce de précaution, il se produirait une perte de 1 1/2 à 3 pour 100. Il faut en outre conseiller de chauffer légèrement, mais d'une manière continue, le mélange pulvérulent avant de le peser pour en chasser l'eau hygroscopique que le borax aurait pu absorber pendant la pulvérisation. — L'acide nitrique ne peut cependant

pas être déterminé de cette manière dans sa combinaison avec l'argent, parce que l'oxyde d'argent contenu dans le sel est réduit en partie à l'état métallique par l'action de la chaleur, avant que le borax commence à fondre et à exercer sur le sel une action décomposante.

Dosage de l'eau dans les nitrates.

Lorsqu'un nitrate dont la base est un oxyde doué d'une basicité énergique, contient de l'eau, on peut souvent en chasser complètement cette eau, en le chauffant à une température de 100 degrés et même à une température encore un peu plus élevée, sans que la composition du nitrate soit modifiée. — Mais si le nitrate contient une base faible, on ne peut pas le chauffer à cette température pour en chasser l'eau, sans qu'il change essentiellement de composition. On peut dans ce cas déterminer l'eau en même temps que l'acide nitrique en transformant cet acide en nitrogène par la calcination avec du cuivre métallique (page 1085).

SÉPARATION DE L'ACIDE NITRIQUE.

Séparation des nitrates et des chlorures.

La séparation d'un grand nombre de nitrates et des chlorures qui se trouvent dans la même dissolution, peut être opérée au moyen du phosphate d'argent par le procédé qui est employé pour la séparation d'un grand nombre de chlorures et des chlorates (page 812). Tous les chlorures dont les oxydes correspondants forment avec l'acide phosphorique des combinaisons insolubles, peuvent être séparés au moyen du phosphate d'argent avec l'aide de la chaleur. Il reste dans la dissolution avec le nitrate une trace de phosphate d'argent qui peut facilement être déterminée et qui peut notamment être séparée dans quelques cas au moyen de l'alcool. *Lassaigne* s'est servi de cette méthode pour séparer dans les eaux de puits les chlorures de magnésium et de calcium, des nitrates de magnésium et de chaux. — Les chlorures alcalins ne peuvent au contraire pas être séparés de cette manière des nitrates alcalins.

Il vaut bien mieux, dans un grand nombre de cas, employer le carbonate, au lieu du phosphate d'argent. Les nitrates alcalino-terreux et le nitrate de magnésium peuvent surtout être séparés de cette manière des chlorures alcalino-terreux et du chlorure de magnésium. Pour les autres nitrates au contraire, ce procédé ne réussit pas parce qu'un très grand nombre d'oxydes sont précipités par le carbonate d'argent.

La méthode la plus ordinaire pour déterminer dans les nitrates alcalins, et notamment dans le salpêtre brut, la quantité de chlorures alcalins qui s'y trouve mélangée, consiste à déterminer dans la dissolution du sel le chlore au moyen du nitrate d'argent à l'état de chlorure d'argent et à

déterminer ce dernier, soit par la méthode des pesées, soit par la méthode volumétrique au moyen du chromate de potasse (page 782).

Dosage de l'acide nitreux.

Le dosage de l'acide nitreux peut, suivant *Péligot*, être opéré au moyen de l'oxyde puce de plomb. On ajoute à la dissolution qui contient de l'acide nitreux un poids déterminé de peroxyde de plomb. Ce peroxyde de plomb se dissout dans l'acide nitreux, en se transformant en nitrate de plomb, mais n'est pas attaqué par l'acide nitrique qui peut exister en même temps dans la dissolution. L'excès du peroxyde qui reste à l'état insoluble, est entièrement lavé, desséché, puis pesé; de son poids, on déduit la quantité de peroxyde qui s'est dissoute. Deux atomes de peroxyde dissous correspondent à un atome d'acide nitreux.

Si l'on veut déterminer l'acide nitreux dans un nitrite, on le dissout dans l'acide nitrique étendu qui doit être exempt d'acide nitreux, et on y ajoute un poids déterminé d'oxyde puce de plomb.

Suivant *Hart*, la quantité d'acide nitreux peut être déterminée par méthode volumétrique au moyen d'une dissolution d'urée qui est décomposée, dans ce cas, en gaz acide carbonique et en gaz nitrogène. Une dissolution de nitrate d'urée d'un titre déterminé (1^{er}, 294 dissous dans 60 à 75 grammes d'eau) est chauffée dans une capsule de porcelaine presque jusqu'à l'ébullition; on y verse alors goutte à goutte l'acide à analyser jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur commence à produire une coloration bleue dans une dissolution d'empois contenant de l'iodure de potassium. Un poids atomique de nitrate d'urée, $C^2N^4H^8O^2 + Az^2O^5 + H^2O$, décompose 2 atomes d'acide nitreux de telle manière que la quantité employée (1^{er}, 294) corresponde à 0^{er}, 800 d'acide nitreux. — *Hart* a déterminé de cette manière la quantité d'acide nitreux contenue dans l'acide sulfurique qui se forme dans les chambres de plomb.

On peut, pour déterminer simultanément l'acide et la base dans les nitrites, ou du moins dans un grand nombre d'entre eux, les décomposer par une dissolution d'hydrate de baryte, de la même manière que les nitrates (page 1094); toutefois ce mode de décomposition ne présente pas autant de certitude, ni autant d'exactitude que pour les nitrates. Après la décomposition du sel par l'hydrate de baryte à une température un peu élevée, on fait passer du gaz acide carbonique dans la dissolution filtrée; on évapore au bain-marie, on ajoute de l'eau à la masse desséchée et on filtre la dissolution de nitrite de baryte. Lors même que la dissolution a été évaporée au bain-marie avec beaucoup de soin, le résidu obtenu est difficile à peser; il diminue continuellement de poids, mais dans une faible proportion, lorsqu'on le chauffe à 100 degrés. Il vaut donc mieux ajouter de l'acide sulfurique étendu à la dissolution pour déduire du poids du sulfate de baryte obtenu celui de l'acide nitreux. Même en présence d'un excès d'acide sulfurique étendu, le sulfate de baryte obtenu ne peut être lavé qu'avec

difficulté. — La quantité de la base qui a été séparée par l'hydrate de baryte est déterminée comme dans la décomposition des nitrates par la baryte.

Au lieu d'hydrate de baryte, on peut, pour la décomposition des nitrites, se servir de peroxyde de baryum. On fait digérer un poids déterminé du nitrite avec de l'eau et du peroxyde de baryum ; il se forme ainsi du nitrate de baryte : l'excès de peroxyde est décomposé par l'ébullition avec dégagement d'oxygène et forme de l'hydrate de baryte. On opère, pour la fin de l'analyse, comme pour la décomposition des nitrates au moyen de l'hydrate de baryte (page 1094).

Si, dans les nitrites, on ne veut déterminer directement que la base, et si on veut se contenter d'obtenir l'acide par la perte, on peut opérer leur analyse comme celle des nitrates correspondants, soit par une simple calcination (page 1096), soit par la décomposition au moyen de l'acide sulfurique (page 1091), soit par la calcination avec le chlorure d'ammonium (page 1098), soit enfin par la fusion avec du borax.

La quantité de nitrogène contenue dans les nitrites peut être déterminée de la même manière que dans les nitrates, par la décomposition au moyen du bioxyde de cuivre ou au moyen du chromate de plomb (page 1085).

La quantité d'eau contenue dans les nitrites, lorsqu'elle ne peut pas être déterminée en les chauffant au bain-marie, doit être déterminée comme dans les nitrates, en même temps que la quantité du nitrogène, par la calcination avec du cuivre métallique.

DOSAGE DES DEGRÉS INFÉRIEURS D'OXYDATION DU NITROGÈNE.

Les degrés d'oxydation du nitrogène qui sont gazeux, peuvent être décomposés par différents métaux de telle manière que leur composition puisse ainsi être déterminée. Si l'on emploie un excès de métal, le nitrogène est complètement séparé à l'état de gaz à une température élevée, tandis que le métal est oxydé. Le potassium est oxydé par les combinaisons oxygénées gazeuses du nitrogène à une température qui n'a pas besoin d'être très élevée, et lorsqu'il y en a un excès considérable, il se transforme en sous-oxyde de potassium ; on peut, après la décomposition, déterminer le volume du gaz nitrogène produit. On mesure à cet effet un volume du gaz à analyser dans une cloche graduée placée sur le mercure et on fait passer sous le mercure le gaz dans un tube très fort, fermé à l'une de ses extrémités, et recourbé



Fig. 40.

comme dans la figure 40 ci-jointe. Dans ce tube, on introduit un morceau de potassium, fixé à l'extrémité d'un fil de fer et on le chauffe au moyen d'une lampe. Le potassium décompose avec une vive incandescence les combinaisons oxygénées gazeuses du nitrogène et met le nitrogène en liberté. Au moment où la décomposition a lieu, on doit tenir fortement le tube avec la main, parce que, sans cela, il pourrait facilement être projeté. Lorsque le tube est refroidi, on fait passer le résidu gazeux, pour en déterminer le volume, dans la cloche graduée qui a servi à mesurer le gaz avant l'expérience.

Si l'on veut employer le cuivre ou le fer pour décomposer les combinaisons oxygénées du nitrogène, ces métaux doivent être d'une grande pureté sous forme de limailles ou de fil. Lorsque la combinaison oxygénée du nitrogène est gazeuse, on la fait passer au travers d'un tube de porcelaine ou d'un tube d'un verre peu fusible dans lequel on a introduit un grand excès de métal; le métal est oxydé à une température élevée par l'oxygène du gaz, tandis que le gaz nitrogène dont le volume peut alors être déterminé, devient libre. Il est bon de faire passer au travers d'un tube à chlorure de calcium le gaz qui se dégage, afin d'être sûr qu'il sera exempt d'humidité lorsqu'on déterminera ultérieurement son volume. On chauffe jusqu'au rouge la partie du tube dans laquelle se trouve le métal et on fait passer très lentement le gaz à analyser sur le métal. Les dernières portions de gaz qui se trouvent dans le tube, sont déplacées au moyen du gaz acide carbonique. Après l'opération, on pèse le métal partiellement oxydé et on détermine ainsi la quantité d'oxygène du gaz à analyser; la quantité de nitrogène est donnée par le volume du gaz nitrogène obtenu, après que l'acide carbonique a été préalablement séparé au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse. Il vaut mieux employer le cuivre et non le fer pour opérer la décomposition, lorsque la substance à analyser n'est pas complètement exempte de toute trace d'eau, parce que cette eau est décomposée par le fer, en sorte que le gaz nitrogène obtenu se trouve alors mélangé de gaz hydrogène.

Les combinaisons oxygénées liquides du nitrogène (acide nitrique, acide hyponitrique, etc.) sont pesées dans un petit tube C de la forme représentée dans la figure 41 ci-jointe. Les deux extrémités de ce tube sont étirées en pointes fines.

L'une des pointes est mise en communication au moyen d'un caoutchouc avec un tube de verre rempli de cuivre métallique, de manière que la pointe effilée entre dans le tube de verre dont l'extrémité doit être légèrement étranglée. Avant de mettre ainsi en communication le petit tube en U avec le tube de verre, on remplace autant que possible par du gaz acide carbonique tout l'air contenu dans ce tube. On porte ensuite au rouge le cuivre métallique, et on brise (ce qui est très facile) la pointe fine qui se trouve à l'intérieur du tube, en l'appuyant contre la paroi de ce tube. La combinaison acide du nitrogène commence immédiatement à se volatiliser et sa vapeur est transformée par le cuivre en gaz nitrogène

qui est recueilli sur le mercure. Pour chasser les dernières portions de l'acide sur le cuivre métallique, on met la pointe libre du tube en U en communication avec un appareil à acide carbonique, puis on brise la pointe.

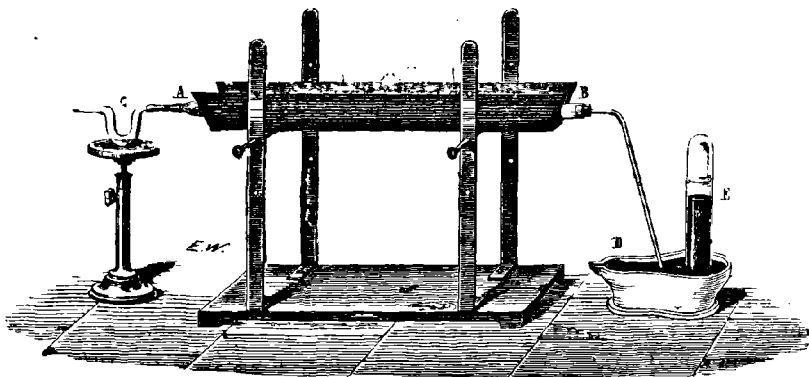


Fig. 41.

Après avoir absorbé le gaz acide carbonique au moyen d'une dissolution d'hydrate de potasse, on détermine le volume du gaz nitrogène et on pèse le cuivre oxydé.

Separation du nitrogène et de l'oxygène dans un mélange gazeux.
Analyse de l'air atmosphérique.

Toutes les méthodes qui ont été indiquées pour analyser un mélange de gaz nitrogène et de gaz oxygène comme l'air atmosphérique, ont pour point de départ la séparation du gaz oxygène ; on obtient comme résidu le gaz nitrogène qui se comporte d'une manière très indifférente à l'égard de presque tous les corps, du moins à la température ordinaire, ou bien à une température qui n'est pas très élevée. Les méthodes diffèrent seulement entre elles en ce que, après l'absorption du gaz oxygène par les réactifs, on détermine le volume du gaz nitrogène qui reste, ou bien en ce que l'on détermine par la pesée la quantité d'oxygène absorbée par une substance quelconque.

Dans la première méthode, le mélange des deux gaz est fréquemment mélangé avec un volume déterminé de gaz hydrogène pur et enflammé au moyen de l'étincelle électrique. L'oxygène se combine avec l'hydrogène pour former de l'eau, et le gaz nitrogène reste mélangé à l'excès de gaz hydrogène ajouté.

Fontana et *Volta* avaient déjà employé, il y a bien des années, cette méthode pour analyser l'air atmosphérique, mais d'une manière incomplète, dans des instruments désignés sous le nom d'*eudiomètres* ; mais c'est seulement plus tard que *Gay-Lussac* et de *Humboldt* ont opéré ainsi l'analyse exacte de l'air. Les travaux de *Regnault*, et surtout ceux de

Bunsen, ont fait atteindre, dans ces derniers temps, à cette méthode, une très grande exactitude.

Les instruments employés par ces chimistes sont décrits avec de grands détails dans des ouvrages particuliers ; il n'est donc pas besoin d'y revenir ici. En général la marche de l'analyse est la suivante. L'air atmosphérique à analyser est recueilli dans une fiole à médecine ordinaire, dans laquelle on a introduit un morceau d'hydrate de potasse pour opérer l'absorption de l'acide carbonique, et dont le col a été légèrement étiré à la lampe, de manière à pouvoir être fondu au chalumeau à cette place, tout en restant assez large pour qu'on puisse encore y faire entrer un tube de verre assez étroit. Après avoir fait passer de l'air dans le flacon pendant assez longtemps en aspirant au moyen du tube qui doit pénétrer jusqu'au fond du flacon, ou bien au moyen d'un soufflet, on fait fondre le col que l'on ouvre de nouveau, mais seulement au moment précis de transvaser le contenu du flacon sur le mercure dans l'eudiomètre.

L'eudiomètre (fig. 42) est formé simplement d'un tube de verre qui, pour l'analyse de l'air atmosphérique, doit avoir 1 mètre de long et 25 millimètres de diamètre intérieur. Pour d'autres analyses de gaz, on emploie des tubes de 600 à 700 millimètres de long, d'une largeur aussi constante que possible, dont le diamètre intérieur est d'environ 19 millimètres ; l'épaisseur du verre ne dépasse pas 1 millimètre et demi. A la partie supérieure et fermée de cet eudiomètre, et en deux points exactement opposés l'un à l'autre, se trouvent scellés deux fils de platine qui sont courbés de manière à s'appliquer exactement sur la paroi intérieure de l'eudiomètre, et à se rapprocher l'un de l'autre par leurs extrémités au sommet de l'eudiomètre, à une distance de 3 millimètres. Comme la possibilité de se servir de l'appareil dépend beaucoup de la bonne insertion des fils de platine dans le verre, on doit apporter à cette opération un soin tout particulier.



Fig. 42.

On note l'état du thermomètre et la pression barométrique, et, après avoir disposé l'eudiomètre sur la cuve à mercure, on observe la manière dont le mercure se comporte dans l'eudiomètre, puis on y introduit du gaz hydrogène pur. Cette condition est très importante. La meilleure manière de se procurer du gaz hydrogène complètement pur, afin d'atteindre dans les analyses de ce genre le plus grand degré d'exactitude possible, est la décomposition de l'eau au moyen d'un courant galvanique.

On ajoute au moins un volume de gaz hydrogène double de celui du gaz oxygène que l'on suppose exister dans le mélange ; il vaut mieux du reste en ajouter encore un peu plus. Après avoir de nouveau pris note de la température et de la pression, et avoir observé exactement l'état du mercure dans l'eudio-

mètre, on enflamme le mélange au moyen de l'étincelle électrique. La manière la plus simple d'opérer cette inflammation, est d'attacher un fil métallique par l'une de ses extrémités dans l'ocillet de l'un des deux fils de platine de l'eudiomètre et de mettre l'autre extrémité en contact avec l'armature extérieure d'une bouteille de Leyde chargée. En présentant le bouton de la bouteille de Leyde à l'extrémité du fil, on détermine la production d'une étincelle électrique qui, passant de l'extrémité intérieure de ce fil à l'extrémité intérieure de l'autre fil, traverse le mélange gazeux et l'enflamme.

Le volume du gaz disparu est exactement composé d'un tiers de gaz oxygène et de deux tiers de gaz hydrogène. Lorsqu'on a employé un excès suffisant de gaz hydrogène, tout l'oxygène a disparu. Le gaz restant n'est donc composé que de l'excès de gaz hydrogène et de la totalité du gaz nitrogène qui était mélangé au gaz oxygène avant l'expérience.

On retranche du volume du gaz qui reste l'excès du gaz hydrogène qui est connu, et on obtient le volume exact du gaz nitrogène.

On doit observer ici qu'un mélange de gaz oxygène et de gaz hydrogène n'est plus enflammé par l'étincelle électrique, ou du moins que la combustion n'est pas complète, lorsque l'un des gaz surpasse beaucoup l'autre. Des expériences très exactes de *Regnault* et de *Reiset* ont fait voir que, quel que soit le gaz excédant, oxygène ou hydrogène, on peut encore obtenir des résultats exacts lorsque le volume de gaz détonant contenu dans le mélange gazeux ne s'élève pas à moins de 0,166 du volume total, ou lorsque le volume du gaz hydrogène s'élève au moins à 0,12 de celui du gaz oxygène. Un excès de gaz oxygène s'oppose à la combustion du gaz détonant, plus énergiquement qu'un excès de gaz hydrogène. Dans les deux cas, on doit introduire dans l'eudiomètre des volumes exactement déterminés de gaz hydrogène ou de gaz oxygène.

Lorsque le nitrogène prédomine beaucoup dans le mélange gazeux, l'étincelle électrique ne peut pas non plus enflammer le mélange. On est alors forcé d'ajouter, en même temps que le gaz hydrogène nécessaire à la combustion, une certaine quantité de gaz détonant.

Lorsque le contraire a lieu, c'est-à-dire lorsque le mélange gazeux dont on veut effectuer la combustion, ne contient que quelques centièmes de gaz nitrogène, il peut se produire de l'acide nitrique par l'oxydation du nitrogène; cet acide nitrique, en réagissant sur le mercure, forme du nitrate de protoxyde de mercure dont on peut quelquefois apercevoir de petits cristaux aiguillés sur les parois de l'éprouvette. Ce fait se présente à un degré d'autant plus prononcé, que la température à laquelle la combustion a eu lieu, a été plus élevée. L'abaissement de la température, jusqu'à une certaine limite, suffit pour empêcher l'oxydation du nitrogène. La meilleure manière d'empêcher cette oxydation, consiste à étendre le mélange gazeux, avant de l'enflammer, d'un volume déterminé d'air atmosphérique dont la quantité d'oxygène qui est connue, doit être ajoutée à celle qui avait pu être ajoutée antérieurement. La température à laquelle la com-

bustion a lieu, est ainsi abaissée jusqu'au point où le nitrogène ne possède plus d'affinité pour l'oxygène ; mais il faut, pour qu'il en soit ainsi, ajouter un volume d'air atmosphérique si grand, que le mélange gazeux approche de la limite à laquelle il ne s'enflamme plus.

Dans toutes ces expériences, on ne doit pas omettre de tenir compte d'une circonstance qui peut exercer une influence essentielle sur l'exactitude du résultat. Lorsqu'on a mesuré les gaz, on les a ordinairement employés à l'état sec ; du moins, dans les expériences indiquées, l'air atmosphérique a été desséché au moyen de la potasse ; mais, après la détonation qui a déterminé la production d'une certaine quantité d'eau, une partie de cette eau est transformée en vapeur qui augmente le volume du gaz restant.

Pour éviter la dessiccation des gaz qui nécessiterait beaucoup de temps, il vaut mieux les mesurer tous à l'état humide. (Il convient d'opérer ainsi dans toutes les analyses de gaz en général, lorsque la nature du gaz le permet.) On arrive à ce résultat d'une manière simple en introduisant dans l'eudiomètre vide une goutte d'eau de la grosseur d'une tête d'épingle au moyen d'un fil de platine, et en la faisant adhérer à la paroi de verre au sommet de l'eudiomètre sans en humecter du reste le tube. Cette quantité est plus que suffisante pour saturer d'eau le gaz qui sera introduit ultérieurement dans le tube.

On doit encore retrancher le volume de l'eau liquide produite du volume du gaz disparu par la combustion. Pour effectuer cette correction, il suffit, suivant *Bunsen*, de multiplier par 0,0007 le volume du gaz disparu ramené à 1 mètre et à 0 degré, et de retrancher le résultat obtenu de la diminution de volume observée.

Dans l'analyse de l'air atmosphérique par sa combustion au moyen du gaz hydrogène, il est nécessaire que cet air soit exempt d'acide carbonique. Lorsqu'un mélange gazeux dans lequel il se trouve de l'acide carbonique, contient un excès de gaz hydrogène, une partie de l'acide carbonique est toujours transformée, suivant *Regnault*, en oxyde de carbone. Lorsque, au contraire, un mélange d'air atmosphérique qui contient un excès de gaz hydrogène, est brûlé en présence du gaz oxyde de carbone, une partie de ce dernier est toujours transformée en acide carbonique ; plus l'excès d'hydrogène est faible, plus la quantité d'acide carbonique produite est grande.

Dans l'analyse de l'air atmosphérique, on doit donc en séparer l'acide carbonique avant d'en effectuer la combustion avec le gaz hydrogène. Cette séparation, ainsi que nous l'avons déjà fait observer page 1104, doit être opérée au moyen de l'hydrate de potasse.

Regnault et Reiset, pour effectuer l'analyse de l'air atmosphérique et d'autres mélanges gazeux, opèrent la combustion de l'oxygène dans un appareil ingénieux dont ils ont donné une description détaillée. Cet appareil est assurément très convenable, surtout lorsqu'on doit opérer un grand nombre d'analyses ; mais il est un peu dispendieux. L'expérience a montré

qu'on peut obtenir au moyen de la méthode eudiométrique de *Bunsen* un aussi grand degré d'exactitude que par la méthode de *Regnault et Reiset*.

Au lieu d'employer l'étincelle électrique pour enflammer le mélange de gaz oxygène et de gaz hydrogène, on peut, suivant *Dobereiner*, se servir de platine très divisé. On mélange une partie d'éponge de platine avec quatre parties d'argile et on pétrit le mélange en une boule qui est calcinée, puis introduite dans le mélange sous le mercure, après avoir été fixée à un fil de clavecin. Par son mélange avec l'argile, le platine acquiert la propriété de déterminer la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, de manière à former de l'eau, sans que le mélange gazeux s'enflamme.

L'emploi de l'éponge de platine présente l'avantage que l'on peut employer des tubes gradués ordinaires pour faire l'analyse du mélange gazeux ; mais les résultats ne sont pas aussi exacts que ceux qui sont obtenus par l'inflammation du gaz, à cause de la propriété que possèdent les corps poreux, et surtout le platine très divisé, de condenser les gaz dans leurs pores. Pour les cas au contraire dans lesquels l'un des gaz prédomine tellement dans le mélange gazeux, que ce mélange ne peut plus être enflammé par l'étincelle électrique, on se sert avec avantage des boules de platine. D'après *Turner*, la combinaison des gaz peut encore être effectuée au moyen des boules de platine lorsque l'un des gaz est à l'autre dans la proportion de 1 à 100. Mais il faut alors employer des boules qui contiennent une plus grande quantité de platine et une quantité moindre d'alumine. On doit en outre se servir de tubes d'un diamètre plus grand, parce que, dans des tubes étroits, l'expérience exige un temps plus long pour être terminée.

Dans un mélange d'oxygène et de nitrogène, le volume de ce dernier peut être déterminé en absorbant l'oxygène au moyen de certains réactifs. Ces réactifs ont été indiqués dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 773). Outre le gaz hydrogène qui donne, dans tous les cas, les résultats les plus exacts, on emploie encore dans les analyses quantitatives, le phosphore et le pyrogallate de potasse pour absorber l'oxygène, surtout lorsque le mélange gazeux contient en même temps des gaz combustibles dont la détermination doit être effectuée. La manière dont le phosphore doit être employé, a déjà été indiquée dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 1009), lorsqu'il a été question de l'analyse qualitative des gaz. Lorsque le mélange gazeux contient certains gaz combustibles, comme le gaz hydrogène carboné au maximum de carburation par exemple, qui, de même que les huiles essentielles, empêche l'oxydation du phosphore à la température ordinaire, il est nécessaire de favoriser l'absorption par l'intervention d'une température qui ne doit cependant jamais atteindre le point de fusion du phosphore. Le mélange doit de préférence être exposé aux rayons du soleil. Lorsque la température ambiante s'abaisse au-dessous de 10 degrés, l'absorption se fait très lentement dans tous les cas, et n'est pas complète, même au bout de plusieurs jours. On doit toujours vérifier au commencement de l'expé-

rience si la boule de phosphore s'entoure d'une fumée blanche d'acide phosphoreux. S'il en est ainsi, l'absorption de l'oxygène s'effectue complètement. Mais on ne doit jamais conclure de l'absence de fumées blanches qu'il n'y a pas d'oxygène. — Lorsque l'absorption de l'oxygène est complètement terminée, et lorsqu'on a enlevé le phosphore du mélange gazeux, les vapeurs d'acide phosphoreux dont la tension ne peut pas facilement entrer en compte dans le calcul, sont absorbées au moyen d'une boule d'hydrate de potasse, préalablement humectée au moyen d'un peu d'eau. Cette absorption est du reste difficile à effectuer parce que les parois du tube se recouvrent d'acide phosphoreux qui est très déliquescant.

Au lieu de phosphore, il vaut bien mieux, ainsi que l'a proposé *Liebig*, employer une dissolution alcaline concentrée de pyrogallate de potasse ; suivant *Bunsen*, on met ce sel en contact avec le mélange gazeux au moyen d'une boule solide de papier mâché, imbibé du sel. L'absorption a lieu de cette manière, bien qu'un peu difficilement, mais elle s'opère complètement, surtout lorsqu'on a renouvelé la boule une seule fois. Le gaz doit, après cette expérience, être desséché au moyen d'une boule d'hydrate de potasse aussi peu humectée que possible. S'il se trouve encore d'autres gaz absorbables par l'hydrate de potasse, on doit les déterminer avant d'employer le pyrogallate de potasse. — La dissolution sirupeuse de pyrogallate de potasse qui est employée, n'a pas besoin d'être chimiquement pure. Le produit impur que l'on obtient par la distillation sèche des noix de galle de Turquie et de Chine, en concentrant le produit au bain-marie et en le sursaturant par l'hydrate de potasse, suffit complètement.

La seconde méthode au moyen de laquelle on peut déterminer l'oxygène dans un mélange de gaz oxygène et de gaz nitrogène, consiste à peser la quantité d'oxygène absorbée par une substance. Cette méthode a été surtout employée par *Brunner*, d'une part, et par *Boussingault* et *Dumas*, d'autre part. Elle présente l'avantage que, en l'employant, on peut expérimenter sur un bien plus grand volume d'air que lorsqu'on se sert d'un eudiomètre quelconque.

Brunner a choisi le phosphore comme moyen d'absorber l'oxygène. *Boussingault* et *Dumas* effectuent l'absorption de l'oxygène de l'air atmosphérique au moyen du cuivre métallique réduit par le gaz hydrogène, mais ils pèsent aussi en même temps le gaz nitrogène obtenu. Ils font le vide dans un ballon et le mettent en communication avec un tube muni de robinets afin qu'on puisse y faire le vide. Le tube qui est rempli de cuivre métallique, est pesé exactement.

On chauffe le cuivre jusqu'au rouge, et on ouvre avec précaution le robinet afin de permettre l'entrée de l'air. Cet air cède son oxygène au cuivre. Si, au bout de quelques minutes, on ouvre le second robinet, ainsi que celui du ballon, le gaz nitrogène entre dans le ballon. Pour déshydrater l'air qui se trouve dans le tube et en séparer l'acide carbonique, on met ce tube en communication avec des tubes qui contiennent de l'acide sulfurique et de l'hydrate de potasse.

Le courant d'air passe par les robinets laissés ouverts, et à mesure qu'il passe dans le tube, il perd son oxygène, en sorte que le ballon ne contient que du gaz nitrogène pur. Lorsque ce ballon est entièrement ou presque entièrement rempli, on ferme le robinet. On pèse à part le ballon et le tube qui sont tous deux remplis de gaz nitrogène, puis on les pèse encore après y avoir fait le vide. La différence entre les deux pesées donne le poids du nitrogène. D'autre part, le poids de l'oxygène s'obtient par l'augmentation de poids que le tube rempli de cuivre a éprouvée pendant l'expérience.

Pour déterminer l'oxygène de l'air, *Th. de Saussure* traitait un volume considérable de cet air, préalablement déterminé, par du plomb corné qui avait été humecté ; ce plomb absorbe complètement l'oxygène de l'air (mais en même temps aussi l'acide carbonique) lorsqu'on a soin d'agiter, tandis qu'il reste comme résidu du gaz nitrogène pur. — Pour opérer l'absorption de l'oxygène de l'air, *Gay-Lussac* employait du cuivre qui avait été humecté avec de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique.

Dosage de l'eau et de l'acide carbonique contenus dans l'air atmosphérique.

Pour déterminer la quantité d'eau contenue dans l'air, on se sert ordinairement, lorsqu'on n'a pas besoin d'une grande exactitude, de l'hygromètre qui indique, sans le secours de la balance, la quantité d'eau.

On a cependant aussi proposé beaucoup d'appareils pour déterminer directement la quantité d'eau contenue dans l'air atmosphérique. La détermination de l'eau est ordinairement accompagnée d'une manière très convenable de celle de l'acide carbonique.

On se sert, pour ces expériences, d'un aspirateur simple comme celui qui a été proposé par *Brunner*. Un appareil plus convenable de ce genre, recommandé par *Regnault*, est représenté dans la figure ci-jointe. L'aspirateur V est de zinc ou de tôle zinguée ; il jauge 50 à 100 litres, et repose sur un trépied placé dans une cuve assez grande pour contenir toute l'eau qui s'écoule. Le vase V est muni à sa partie inférieure d'un robinet *r*, faisant partie d'un conduit d'écoulement d'un décimètre de longueur environ, dont l'orifice est tourné vers la partie supérieure de l'appareil, afin que l'air ne puisse jamais entrer par ce tube dans l'appareil.

Le vase V possède à sa partie supérieure deux tubulures. L'une de ces tubulures *a* est munie d'un tube de laiton, recourbé à angle droit, qui porte en *r'* un robinet. Dans l'autre tubulure qui sert en même temps à remplir le vase d'eau, un thermomètre, qui descend jusqu'au milieu de V, est fixé au moyen d'un bouchon. Le volume du vase V peut être déterminé très facilement, en faisant écouler l'eau dans un petit vase gradué dont on a déterminé la capacité au moyen de la balance.

Pour déterminer l'eau et l'acide carbonique dans l'air à analyser, on remplit d'eau l'aspirateur V et on fait communiquer l'extrémité du tube de laiton avec une série de tubes A, B, C, D, E, F, présentant la forme d'un U, reliés hermétiquement l'un à l'autre au moyen de tubes de caoutchouc.

Les tubes A, B, E et F sont remplis de morceaux de chlorure de calcium qui doit être complètement exempt de chaux; C et D contiennent de la chaux éteinte au moyen d'une petite quantité d'eau, de manière à former un hydrate aussi sec que possible. Le tube F communique en *c* avec un

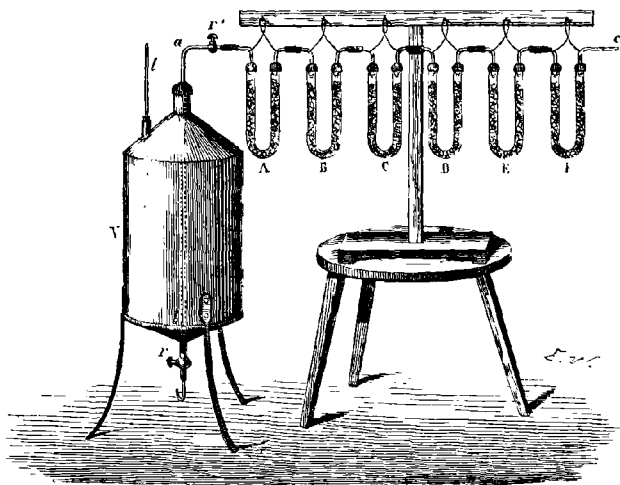


Fig. 45.

long tube qui conduit jusqu'à l'endroit où l'air atmosphérique que l'on veut analyser, doit être puisé. On doit conseiller de ne pas mettre dans les tubes, comme *Regnault* le prescrit, des morceaux de pierre ponce dont les uns sont imprégnés d'acide sulfurique concentré, tandis que les autres sont imprégnés d'une dissolution concentrée d'hydrate de potasse. En effet, suivant *Hlasiwetz*, l'acide sulfurique concentré absorbe, outre l'eau, de l'acide carbonique; il vaut donc mieux employer du chlorure de calcium complètement neutre; d'autre part, l'hydrate de chaux absorbe l'acide carbonique plus facilement et plus sûrement que les morceaux d'hydrate de potasse (qui, lorsqu'il est très sec, n'absorbe pas l'acide carbonique), et même plus facilement et plus sûrement que les morceaux de pierre ponce imprégnés d'une dissolution de potasse. Au lieu de ces deux tubes, on pourrait employer deux appareils à boules remplis d'une dissolution concentrée d'hydrate de potasse; mais la dissolution concentrée de potasse peut absorber une petite quantité de gaz oxygène; cela est cependant moins à craindre lorsque le gaz oxygène est mélangé avec une grande quantité de gaz nitrogène que lorsqu'il est pur. — Les bouchons de tous les tubes doivent être recouverts avec soin de cire à cacheter, afin de les préserver contre l'humidité hygroscopique.

Les tubes F et E absorbent l'eau contenue dans l'air; ils sont pesés ensemble; les tubes D et C absorbent l'acide carbonique; le tube B a absorbé une petite quantité d'eau qui a été enlevée à l'hydrate de chaux ou bien à

la solution d'hydrate de potasse par le courant d'air; les tubes D, C et B doivent donc être aussi pesés ensemble. Le tube A n'a pas besoin d'être pesé; ce tube ne sert qu'à absorber la vapeur d'eau qui serait entraînée du vase V dans les tubes.

Lorsque l'appareil est convenablement disposé, on ouvre avec précaution le robinet *r* et on fait couler l'eau lentement. Comme la pression de la colonne d'eau diminue continuellement un peu par suite de l'écoulement de l'eau, on doit ouvrir de temps en temps un peu plus le robinet afin que l'écoulement de l'eau soit aussi uniforme que possible. Dans le calcul, on doit donc considérer comme sec l'air contenu dans l'aspirateur V, bien qu'il soit saturé d'humidité; en effet il est sorti sec du tube C; l'air sec doit en outre être ramené à la pression barométrique normale et à la température de 0 degré.

On peut remplir une seconde fois l'aspirateur V ou même laisser écouler seulement un volume d'eau déterminé. On doit conseiller de ne pas opérer sur une quantité moindre que 50 litres.

Quelques objections se sont élevées dans ces derniers temps contre ce mode de détermination de l'acide carbonique et de l'eau contenue dans l'air, et on en est revenu, pour la détermination de l'acide carbonique, à la méthode qui avait été employée autrefois avec un succès plus certain par *Th. de Saussure*, et qui consistait à déterminer l'acide carbonique au moyen de l'eau de baryte ou de l'eau de chaux. Suivant *Pettenkofer*, la meilleure manière de déterminer l'acide carbonique contenu dans l'air consiste à remplir par insufflation au moyen d'une soufflerie un vase de verre bien sec d'une capacité connue (3 à 4 litres suffisent), et à le fermer au moyen d'un chapeau de caoutchouc qui présente deux ouvertures. Par l'une de ces ouvertures, on verse au moyen d'un entonnoir un volume déterminé d'eau de chaux; on ferme alors les deux ouvertures; on accélère la combinaison de l'acide carbonique avec la chaux en agitant. La quantité de carbonate de chaux est obtenue en déterminant par méthode volumétrique, avant et après l'agitation avec l'air, la quantité de chaux contenue dans l'eau de chaux. De la différence, on déduit la quantité de chaux combinée avec l'acide carbonique contenu dans un volume d'air égal à celui du vase, après en avoir retranché le volume de l'eau de chaux qui a été ajoutée.

LIX. HYDROGÈNE.

DOSAGE DE L'HYDROGÈNE DANS LES MÉLANGES GAZEUX ET DANS LES COMBINAISONS GAZEUSES.

Le gaz hydrogène est déterminé dans un mélange gazeux au moyen de l'oxygène de la même manière que ce dernier est déterminé au moyen de l'hydrogène (page 1104). Après avoir introduit le gaz à analyser dans le tube eudiométrique, on y ajoute un volume exactement déterminé de gaz oxygène qui soit égal au moins à la moitié de la quantité de gaz hydrogène que l'on suppose exister dans le mélange, puis on enflamme le tout au moyen de l'étincelle électrique. Le volume disparu est formé de deux tiers de gaz hydrogène et d'un tiers de gaz oxygène. Si le mélange gazeux contient des gaz qui puissent être absorbés par les réactifs, ils sont déterminés d'abord dans un tube d'absorption; il est surtout convenable d'absorber au moyen du phosphore ou bien au moyen du pyrogallate de potasse l'oxygène qui peut se trouver dans le mélange. La présence du nitrogène peut déterminer des erreurs lorsque, dans la combustion, on atteint la température à laquelle la production d'acide nitrique a lieu. Si la quantité de gaz nitrogène est moindre que le sextuple du gaz détonant, on doit répéter l'analyse, en ajoutant une quantité d'air assez grande pour atteindre cette proportion ou bien une proportion plus élevée. Mais si la proportion du gaz hydrogène est très faible par rapport à celle du gaz nitrogène, on doit ajouter du gaz détonant jusqu'à ce que la limite de la combustibilité complète soit atteinte. Comme le gaz détonant disparaît complètement par la combustion, on n'a besoin que de le mesurer exactement.

Pour obtenir un dégagement d'oxygène pur, on se sert d'une petite cornue soufflée à un tube de verre ordinaire et à laquelle on a donné un long col mince, après l'avoir remplie de chlorate de potasse préalablement fondu et pulvérisé.

DOSAGE DE L'EAU.

La combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, l'eau, est un corps si répandu, que sa détermination quantitative présente une très grande importance. Cette détermination peut être opérée par différentes méthodes qui varient suivant la nature des corps avec lesquels l'eau est combinée.

Presque tous les corps pulvérulents, même lorsqu'ils sont complètement insolubles dans l'eau, attirent l'humidité de l'air et augmentent ainsi de poids. La détermination exacte du poids des précipités pulvérulents, après qu'ils ont été calcinés, présente donc une légère incertitude. Quelques substances pulvérulentes, comme l'acide silicique, le bioxyde de cuivre, et même le sulfate de baryte, etc., attirent l'humidité plus facilement et

plus rapidement que d'autres, surtout lorsqu'on n'a pas eu soin de les calciner d'abord très fortement. Pour enlever autant que possible l'humidité à une substance calcinée, avant de la peser, on la chauffe dans un creuset de platine muni de son couvercle ; le creuset est placé encore chaud sur un triangle de platine disposé au-dessus de l'acide sulfurique à l'intérieur d'un petit vase cylindrique de verre à bords rodés, et le vase est recouvert d'une plaque de verre dépolie. Le creuset est pesé après son complet refroidissement.

Les substances insolubles dans l'eau et non humectables par l'eau sont les seules qui, lorsqu'elles sont à l'état pulvérulent, n'attirent aucune humidité par leur séjour au contact de l'air, et qui n'augmentent par conséquent pas de poids. A cette catégorie appartiennent les résines, par exemple. Les substances fusibles, comme le chlorure d'argent par exemple, n'attirent non plus après leur fusion aucune trace d'humidité.

La méthode la plus ordinaire pour déterminer l'eau dans les substances organiques, consiste à les exposer à une température élevée et à obtenir l'eau par la perte de poids. Dans les autres cas, et surtout lorsqu'on veut déterminer la nature de l'eau, l'eau est recueillie et déterminée par pesée directe. Nous avons décrit précédemment avec détail, en traitant de la détermination quantitative des autres parties constituantes de la substance, comment la détermination par pesée directe doit être effectuée dans les cas dans lesquels elle présente de l'importance.

Le degré de température auquel les substances qui contiennent de l'eau, doivent être exposées pour l'en chasser, dépend de la nature et des propriétés chimiques des autres parties constituantes de la substance. La composition d'une substance est quelquefois modifiée essentiellement même par une chaleur peu élevée. Souvent il se dégage à une température élevée, non-seulement de l'eau, mais aussi des substances volatiles ; souvent la substance ainsi chauffée absorbe l'oxygène de l'air ; mais souvent aussi la substance peut être exposée à des températures élevées et être calcinée, sans subir aucune autre modification que de perdre de l'eau.

Pour chauffer les substances à des températures déterminées qui ne soient pas très élevées, on peut, lorsqu'on doit se servir de gaz ordinaire de l'éclairage comme calorique, employer le régulateur de *Kemp* avec les modifications que *Bunsen* lui a fait subir. Cet appareil, étant ainsi réglé, peut fournir une température constante.

Si la lampe qui est employée, est tenue à l'abri de tout courant d'air, on peut obtenir des températures de 40 degrés à 250 degrés, et même des températures supérieures qui soient constantes à 2 ou 3 degrés près.

Si l'on n'a pas de régulateur de cette espèce, on peut se servir comme appareil dessiccateur d'un simple bain d'air pour chasser l'eau à des températures inférieures à 300 degrés. Un appareil de ce genre peut être formé d'un cylindre de cuivre fermé par le bas, présentant environ 9 à 10 centimètres de hauteur et 8 centimètres de diamètre, et muni d'un couvercle à bord étroit qui ne le ferme pas hermétiquement. Le cou-

vercle présente une tubulure dans laquelle on fixe un thermomètre au moyen d'un bouchon percé d'un trou. Il est utile que, outre cette ouverture, le couvercle en présente une seconde qui doit être laissée ouverte lorsqu'on dessèche des substances très hydratées, mais qui doit être fermée avec un bouchon lorsque les substances ne contiennent qu'une petite quantité d'eau. Le cylindre est pourvu intérieurement à la moitié de sa hauteur, d'arrêts supportant un triangle sur lequel on place le creuset de platine ou de porcelaine qui contient un poids connu de la substance dont on veut déterminer la quantité d'eau. Le thermomètre doit pénétrer dans le cylindre assez profondément pour que sa boule se trouve à proximité du creuset, sans être en contact avec le triangle.— Dans la pratique, on arrive facilement à régler la flamme d'une lampe à gaz ou mieux d'une lampe à alcool, de manière à maintenir une température quelconque constante aussi longtemps qu'on le veut. La température la plus haute que l'on puisse obtenir constante avec certitude et sans peine dans cet appareil, est celle de 150 degrés. Pour maintenir constante pendant quelque temps une température de 200 degrés, il faut opérer avec beaucoup de soin.

Avant de peser, on enlève le couvercle de l'appareil, on recouvre le creuset ouvert de son couvercle qui doit bien fermer et on le laisse refroidir au-dessus de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on veut déterminer en même temps la proportion d'eau dans plusieurs substances, et lorsque, pour cela, on veut les exposer à la température de l'eau bouillante, on peut se servir d'une étuve à eau simple qui est formée d'une double enveloppe de fer-blanc ou mieux de cuivre, et qui est représentée dans la figure 44 ci-jointe. La cavité intérieure *c*

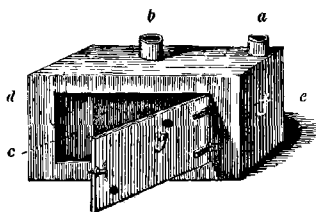


Fig. 44.

est environnée de 5 côtés par la double enveloppe *de* sans communiquer aucunement avec cette double enveloppe. La tubulure *a* reçoit ordinairement un thermomètre, surtout lorsque la double enveloppe doit contenir de l'huile. Lorsqu'on veut employer l'appareil, la double enveloppe est remplie, jusqu'à un peu plus de la moitié de son volume, de l'eau qui est versée par l'ouverture *b*;

cette ouverture doit être fermée par un bouchon par lequel passe un tube de verre ouvert; ce bouchon ne doit du reste fermer qu'incomplètement. On peut facilement reconnaître le niveau de l'eau contenue dans la double enveloppe au moyen d'un tube de verre disposé latéralement comme dans le niveau d'eau des machines à vapeur. Il est utile d'employer l'eau de pluie, et non l'eau de puits, qui pourrait, par l'ébullition, donner lieu à des incrustations. Les substances à dessécher sont placées dans des creusets de platine ou de porcelaine ou dans des verres de montre qui sont introduits dans la cavité *c* dont la porte est ensuite fermée; on expose le

tout à un feu de charbon et on maintient le bain en ébullition ; avant d'être pesé, le creuset est recouvert de son couvercle.

Cet appareil n'est du reste pas aussi commode que le premier, et présente en outre l'inconvénient que l'on ne peut pas bien y exposer les substances à une autre température déterminée, du moins à une température plus basse que celle de l'eau bouillante ; cette dernière température ne peut même y être obtenue que par l'addition d'une petite quantité de sel marin.

La dessiccation au bain d'air présente si peu de complications, qu'elle est en général employée maintenant à juste titre. Elle a remplacé les appareils plus compliqués dans lesquels les substances étaient exposées autrefois à un courant d'air atmosphérique sec, ou d'un autre gaz sec, afin de leur enlever leur eau avec l'aide d'une température élevée. L'appareil représenté dans la figure ci-jointe était employé autrefois comme il l'est encore

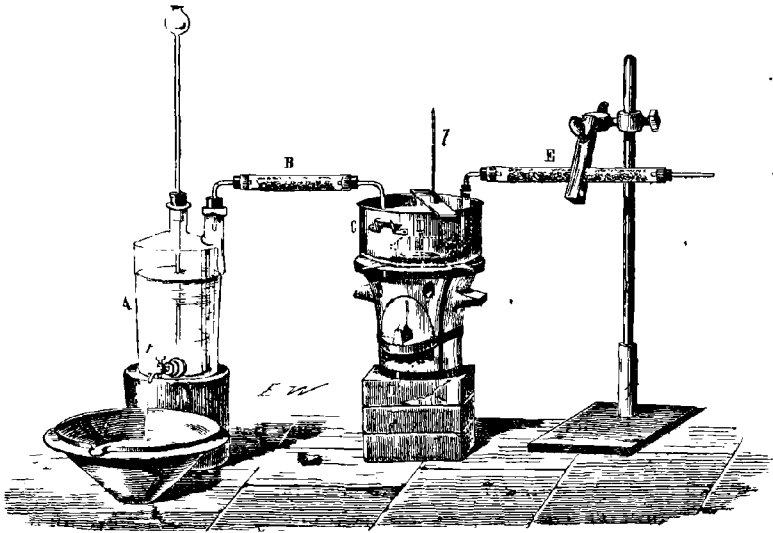


Fig. 45.

maintenant avec différentes modifications. Dans cet appareil, la substance qui doit être privée de l'eau qu'elle contient, est placée en D. On fait passer sur cette substance, au moyen d'un aspirateur A, un courant d'air atmosphérique qui a préalablement passé du chlorure de calcium B et qui a été ainsi desséché. Pendant le passage de l'air, la substance qui se trouve en D, est chauffée au bain de sable ou au bain-marie à une température déterminée. — Au lieu d'air atmosphérique, on peut, suivant les circonstances, faire passer en D d'autres gaz comme le gaz hydrogène ou le gaz acide carbonique ; il faut alors mettre le tube à chlorure de calcium B en communication avec un gazomètre qui contienne le gaz que l'on veut faire passer sur la substance.

Au lieu de l'aspirateur A, on se sert fréquemment d'une pompe à main pour faire passer de l'air sec dans la boule D que l'on doit avoir soin de chauffer en même temps à une température déterminée.

Une longue expérience a cependant montré que les bains d'air ordinaires, comme celui qui a été décrit page 1113, rendent les mêmes services que ce dernier et que les appareils analogues, et conduisent au résultat presque dans le même espace de temps. En effet, au bain d'air, on se trouve également en présence d'une circulation d'air au moyen de laquelle l'humidité peut être chassée de la substance en un temps plus ou moins long de la même manière qu'au moyen d'un courant d'air sec.

Lorsque la substance inorganique peut être exposée à une température élevée sans subir aucune modification autre que de perdre son eau, on en calcine un poids déterminé dans un petit creuset de platine au moyen d'une lampe.

La quantité d'eau de cristallisation d'un très grand nombre de sels peut être déterminée de cette manière. Pour arriver à ce but, le creuset de platine dans lequel le sel a été pesé, est recouvert ordinairement de son couvercle et chauffé très lentement. Plus la quantité d'eau de cristallisation contenue dans le sel est considérable, plus on doit chauffer lentement, afin d'éviter qu'il se produise une perte par soubresauts. Si au contraire la quantité d'eau est assez grande pour que le sel fonde lorsqu'on le chauffe à une température qui ne soit pas très élevée, on doit chauffer d'abord pendant quelque temps le sel dans un creuset de platine à une température très basse, afin qu'il n'entre pas en fusion. On peut employer à cet usage un bain-marie ou mieux le bain d'air précédemment décrit. Lorsque le sel a perdu de cette manière la plus grande partie de son eau, on le chauffe peu à peu plus fortement, puis on le porte enfin au rouge et on pèse le creuset.

Les sels qui fondent en une masse visqueuse par l'action d'une température élevée, se boursoufflent, lorsqu'on les expose dans un creuset de platine à une température élevée afin de leur faire perdre leur eau de cristallisation. Si l'on chauffe sans précaution, la masse s'élève dans le creuset, même lorsqu'il est très spacieux, et soulève son couvercle. Lorsque cette circonstance se présente, on doit, pour n'éprouver aucune perte dans les analyses quantitatives, maintenir, pendant la calcination et le boursoufflement de la masse, le couvercle solidement appliqué sur le creuset au moyen d'une spatule de platine, afin qu'il ne soit pas soulevé. — A cette catégorie appartiennent beaucoup de borates comme le borax ordinaire par exemple, mais notamment le borax neutre. L'alun présente également cette propriété, mais à un degré moindre que le borax.

Les sels contiennent souvent de l'eau à différens états de combinaisons. Une partie de cette eau se volatilise à une température peu élevée, tandis qu'une autre ne se volatilise qu'à une température plus élevée. On chauffe d'abord ces combinaisons au bain-marie, ou mieux au bain d'air à une

température de 100 degrés, ou, dans quelques cas, à une température encore plus basse, puis à une température plus élevée, de 120 degrés, 130 degrés à 150 degrés environ, puis à 200 degrés, et on les calcine enfin au-dessus d'une lampe.

Lorsque le sel desséché peut, sans être décomposé, être exposé dans un creuset de platine à la chaleur produite par une bonne lampe à gaz ou une lampe à alcool à double courant, on le chauffe ainsi au-dessus d'une lampe de ce genre dans un creuset de platine aussi fortement que possible ; en effet quelques sels, comme le phosphate de soude par exemple, retiennent énergiquement de petites quantités d'eau. Mais souvent les sels subissent, par une calcination prolongée, une décomposition partielle ; c'est ce qui se présente par exemple pour beaucoup de sels résultant de la combinaison de l'acide sulfurique et d'un oxyde métallique ; dans ce cas, la chaleur ne doit s'élever que jusqu'au rouge faible. On pèse ensuite le sel après l'avoir chauffé au rouge jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids.

Un petit nombre d'oxydes seulement ont pour l'eau une si grande affinité qu'ils ne la perdent pas même à une température très élevée et se volatilisent simultanément avec cette eau, comme les hydrates d'oxydes alcalins par exemple. L'eau qui, dans ces hydrates, joue le rôle d'acide, ne peut en être chassée qu'en combinant l'oxyde avec un acide fort. D'autres oxydes, comme les hydrates de baryte et de strontiane, ne perdent leur eau qu'au rouge blanc. Plusieurs autres oxydes, comme l'alumine, doivent être calcinés fortement avant d'être pesés. Nous nous sommes arrêté avec détail, page 877, sur la circonstance remarquable que quelques silicates retiennent de l'eau à une température très élevée.

Plusieurs sels, lorsqu'ils sont calcinés dans un creuset de platine même fermé avec son couvercle, peuvent, en même temps qu'ils perdent de l'eau, se modifier par l'action de l'oxygène ou de l'acide carbonique de l'air, et passer soit à un degré supérieur d'oxydation, soit à l'état de carbonate. Le premier cas se présente lorsqu'on traite de la manière indiquée les sels de protoxyde de fer qui contiennent de l'eau ; le second cas est celui de la calcination de plusieurs sels basiques. Si l'on veut en chasser l'eau, on les place dans une petite cornue afin de les préserver du contact de l'air atmosphérique pendant la calcination.

On opère ici de la manière suivante : On souffle d'abord dans un tube de verre une boule, de manière à en faire un petit ballon. On doit du reste employer ici un tube d'un verre peu fusible afin que le verre de la boule ne se ramollisse pas par la première action de la chaleur. Après avoir pesé le ballon, on y introduit la quantité de la substance hydratée sur laquelle on veut opérer, et on détache du tube de verre, au moyen des barbes d'une plume, toutes les parcelles de substance qui peuvent y adhérer ; on détermine de nouveau le poids du ballon, et on obtient ainsi la quantité de la substance que l'on veut employer dans l'expérience. Après avoir opéré cette détermination, on étire le col du petit ballon en pointe à

environ 1 centimètre à 1 centimètre et demi de la boule et on le recourbe de manière à en former une petite cornue, puis on pèse de nouveau. On porte peu à peu la panse de la cornue jusqu'au rouge et on augmente la chaleur tant que la boule peut la supporter; on peut, au moyen d'une petite lampe, chasser complètement l'eau du col de la cornue. Lorsqu'on remarque que, après avoir laissé refroidir le col de la cornue, il ne s'y condense plus de vapeur d'eau, on doit, en continuant à maintenir la panse de la cornue à une température rouge, faire fondre rapidement la pointe effilée du col au moyen de la flamme d'une petite lampe, en ayant soin cependant de ne perdre aucune parcelle de verre. On laisse ensuite refroidir le tout; on brise avec soin la pointe et on pèse la cornue avec la pointe. La perte de poids indique la quantité d'eau contenue dans la substance. — Comme on a laissé refroidir la combinaison à l'abri du contact de l'air, elle ne peut pas être passée à un degré supérieur d'oxydation, ni avoir attiré l'acide carbonique de l'air. Mais comme la pointe du col de la cornue a été fondue pendant que sa panse était au rouge, l'air qui s'y trouve renfermé, est dilaté, en sorte que, si on ne cassait pas la pointe, on trouverait une perte de poids et, par suite, une quantité d'eau plus grande que celle qui est réellement contenue dans la substance. Il est donc nécessaire de laisser la cornue se remplir d'air qui, dans la plupart des cas, ne modifie pas la substance après son refroidissement complet.

Si l'on veut déterminer par pesée directe la quantité d'eau, non-seulement dans les substances qui viennent d'être indiquées, mais aussi dans toutes celles dans lesquelles cette eau peut être chassée par l'action de la chaleur, on peut mettre la cornue en communication avec un tube à chlorure de calcium au moyen duquel l'eau est absorbée. On doit surtout opérer ainsi lorsque la chaleur peut chasser de la combinaison à analyser, non-seulement de l'eau, mais aussi d'autres substances volatiles, de l'acide carbonique, par exemple. L'appareil dont on se sert dans ce cas et la manière dont il doit être employé, ont été décrits avec détail page 1020.

On évite encore plus sûrement, dans la calcination des sels dont une partie peut passer à un degré supérieur d'oxydation, tout accès de l'oxygène en opérant la calcination dans une boule de verre aux deux extrémités de laquelle on a soudé des tubes de verre et en maintenant dans la boule une atmosphère exempte d'oxygène. On peut, par exemple, faire passer sur la substance, pendant la calcination, du gaz acide carbonique, du gaz hydrogène ou d'autres gaz; on peut du reste faire cette expérience dans différents appareils. Nous représentons dans les deux figures ci-jointes deux de ces appareils qui peuvent être modifiés de différentes manières, suivant les différents besoins. Dans la figure 46, la substance à analyser est chauffée en *a* jusqu'à une température qui n'est pas trop élevée au moyen d'une lampe simple, en même temps que le gaz qui est contenu dans le gazomètre *b* passe sur cette substance, après avoir été privé complètement de toute humidité au moyen de l'acide sulfurique en *c* et du chlorure de calcium en *d*. L'eau chassée de la substance est absorbée par le chlorure

de calcium contenu dans le tube *e* et déduite de l'augmentation de poids de ce tube.

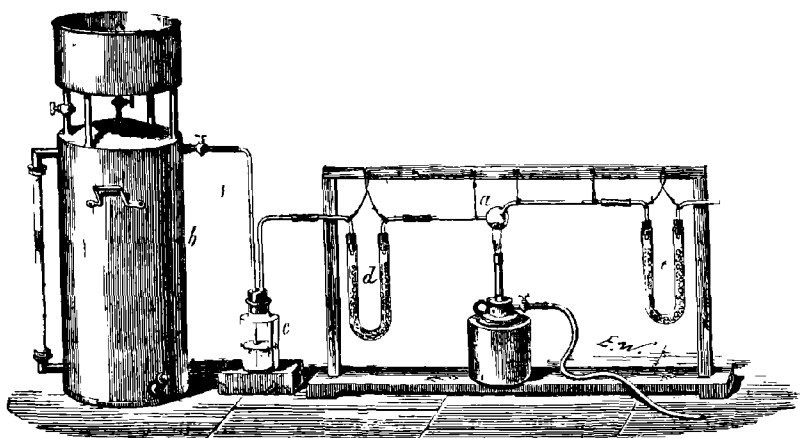


Fig. 46.

Si l'on veut connaître la nature de l'eau, on emploie un tube à chlorure de calcium disposé comme dans la figure 47 ci-jointe en *e*. — Si, pour chasser l'eau de la substance, on doit l'exposer à une température très élevée, on choisit l'appareil représenté dans la figure 47. On place la substance dans une nacelle de platine ou de porcelaine, ou bien, si l'on doit en calciner

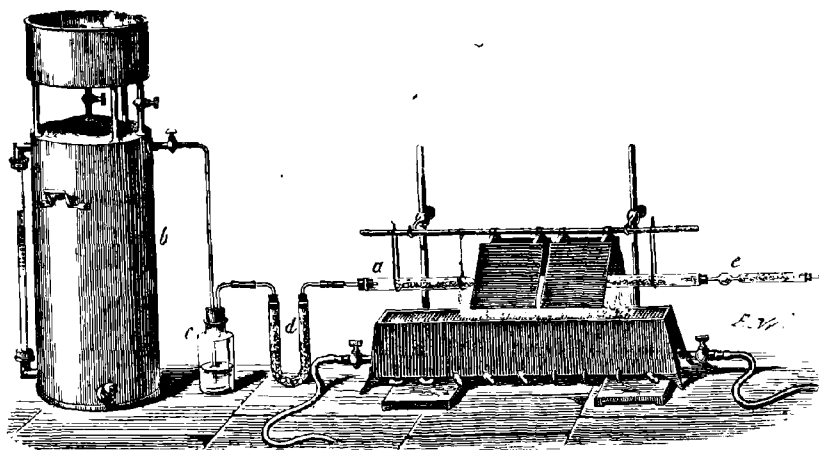


Fig. 47.

une quantité considérable, dans le tube de verre *a*, sans interposer de nacelle; on pèse le tube avec la substance avant et après l'expérience. On peut, dans la figure 47, remplacer la lampe à gaz par une grille à analyse,

conformément à ce qui est représenté page 290, lorsque la substance doit être exposée à une température encore plus élevée, celle d'un feu de charbon; mais, dans ce dernier cas, il n'est pas facile de peser avec exactitude le tube *a* après l'expérience. L'eau est complètement chassée dans le tube à chlorure de calcium au moyen d'une petite lampe.

Si l'on ne veut pas dans ces expériences peser la quantité d'eau, mais si l'on veut seulement la déterminer par la perte de poids que subissent les tubes *a* des figures 46 et 47, on supprime les tubes à chlorure de calcium *e*; mais lorsque la quantité d'eau est considérable, on sépare d'abord au moyen d'une bande de papier à filtre l'eau qui s'est condensée à l'extrémité des tubes *a*, avant de la chasser au moyen d'une petite lampe.

Lorsque dans ces expériences, la substance a été chauffée dans une atmosphère de gaz acide carbonique ou de gaz hydrogène, il est nécessaire, après la terminaison de l'expérience et le complet refroidissement des tubes *a*, de remplacer les gazomètres *b* par d'autres qui contiennent de l'air atmosphérique et de faire passer cet air sur la substance.

Lorsqu'on doit chauffer dans une atmosphère de gaz acide carbonique une substance dont on veut chasser l'eau par l'action de la chaleur, on peut y arriver sans gazomètre. On met dans un tube de verre fermé à une de ses extrémités, comme les tubes à combustion qui sont employés dans les analyses organiques, du bicarbonate de soude, puis on y introduit la substance à analyser placée dans une nacelle de platine ou de porcelaine. On ferme le tube au moyen d'un bouchon, par lequel passe un tube de verre; on chauffe au moyen d'une lampe à gaz ou sur une grille à analyse au moyen d'un feu de charbon, d'abord le sel de soude, puis tout le tube. On doit, dans ce cas, déterminer la proportion d'eau par la perte de poids; la présence d'une certaine quantité d'eau dans le bicarbonate ne permet en effet aucune détermination directe de cette eau. Si l'on veut déterminer directement l'eau, on ne peut employer, au lieu du bicarbonate de soude, que la magnésite pure et on doit recueillir l'eau dans un tube à chlorure de calcium. On doit ici faire attention que la magnésite la plus pure qui puisse être rencontrée dans la nature, notamment celle de Frankenstein en Silésie, peut contenir des traces d'eau. Les carbonates préparés artificiellement contiennent tous de l'eau.

Plusieurs sels qui contiennent de l'eau de cristallisation, et dont les bases sont du nombre des bases faibles, lorsqu'ils sont chauffés au moyen de la flamme d'une lampe, perdent, avec leur eau de cristallisation, une partie ou souvent presque la totalité de leur acide; de ce nombre sont, par exemple, le sulfate d'alumine, le sulfate de fer, etc. Lorsque, dans ces combinaisons salines, on détermine la base et l'acide, la quantité d'eau de cristallisation est fournie par la perte. On peut cependant déterminer immédiatement le poids de cette dernière d'une manière très exacte, en mélangeant dans un creuset de platine un poids déterminé du sel préalablement pulvérisé avec un poids quadruple ou sextuple d'oxyde de plomb récemment

calciné, en recouvrant le tout d'une couche d'oxyde de plomb. Après avoir pesé le creuset, on chauffe le mélange d'abord faiblement, puis assez fortement pour que l'oxyde de plomb entre presque en fusion. L'acide de la base faible se combine avec l'oxyde de plomb et ne peut plus se volatiliser. La perte de poids consiste seulement en eau.

Si l'on veut encore déterminer directement l'eau par la pesée, la calcination de la substance avec l'oxyde de plomb doit être opérée dans une cornue, et l'eau doit être recueillie dans un tube rempli de chlorure de calcium. Il vaut mieux chauffer dans un tube de verre le mélange de la substance hydratée avec l'oxyde de plomb. On peut se servir pour cela de l'appareil représenté figure 74, page 1119, afin de pouvoir chasser complètement la vapeur d'eau dans le tube à chlorure de calcium au moyen d'un courant d'air sec.

La détermination entièrement exacte de l'eau de cristallisation contenue dans les sels présente du reste souvent de très grandes difficultés. Outre l'eau de cristallisation combinée chimiquement, tous les sels qui ont cristallisé au sein de dissolutions aqueuses contiennent encore de l'eau interposée mécaniquement, dont la quantité est plus ou moins grande suivant que les cristaux sont plus ou moins gros. La quantité de cette eau s'élève souvent à plusieurs centièmes dans les gros cristaux ; dans les cristaux très petits, elle n'est ordinairement que d'un demi-centième. On peut séparer du sel la plus grande partie de cette eau en le pulvérisant et en le faisant séjourner sur du papier à filtre à la température ordinaire ou à une température de 30 à 40 degrés, ou bien en le comprimant entre du papier à filtre. Mais si les sels ont beaucoup de tendance à s'effleurir comme beaucoup de sels de soude, on doit les analyser aussitôt après leur pulvérisation, afin qu'ils ne perdent pas aussi de l'eau chimiquement combinée. Lorsqu'un sel possède de la tendance à tomber en déliquium, on doit le dessécher en le plaçant entre un grand nombre de feuilles de papier à filtre et en le comprimant sous une presse. On renouvelle le papier à filtre jusqu'à ce qu'il ne devienne plus humide ; on sépare complètement de cette manière l'eau adhérente lorsque le sel n'est pas en gros cristaux, mais est seulement à l'état de poudre cristalline. Après cette opération, l'analyse du sel doit être faite immédiatement.

Un très grand nombre de sels ne contiennent pas d'eau de cristallisation, mais contiennent de l'eau mécaniquement interposée, lorsqu'ils sont cristallisés au sein d'une dissolution aqueuse. Si un sel de ce genre n'est pas décomposé par la calcination, on peut, avant de l'analyser, en séparer l'eau par la calcination après l'avoir pulvérisé ; si, au contraire, il est décomposé par la calcination, comme cela se présente pour les nitrates anhydres, on doit, après l'avoir pulvérisé, le chauffer seulement à 100 degrés pour en chasser l'eau mécaniquement interposée. Mais tous ces sels décrépitent ordinairement avec beaucoup de force par l'action de la chaleur, surtout lorsque les cristaux sont gros, en sorte qu'une grande partie du sel à analyser peut être perdue ainsi lorsque la calcination n'a pas été

opérée dans un creuset bien couvert. La décrépitation est du reste bien moins violente, lorsque, avant de chauffer le sel, on le réduit en poudre aussi fine que possible, et qu'on le chauffe modérément à cet état.

Un petit nombre de sels qui contiennent de l'eau de cristallisation décrépitent également par l'action de la chaleur en perdant l'eau interposée. Mais cette catégorie renferme seulement des sels qui ne contiennent qu'une petite quantité d'eau de cristallisation, ou bien dont l'eau est nécessaire à l'existence de la combinaison ; lorsque, par suite, l'eau a été chassée par l'action de la chaleur, ces sels subissent une décomposition, ainsi que cela se présente pour le bicarbonate de potasse et l'hypophosphite de chaux par exemple.

Beaucoup de sels qui contiennent de l'eau de cristallisation, sont décomposés même au rouge naissant, en sorte que la quantité d'eau qu'ils contiennent, ne peut pas être trouvée par la perte qu'ils subissent lorsqu'on les chauffe fortement. Quelques-uns de ces sels, comme les nitrates par exemple, peuvent du reste perdre entièrement leur eau, lorsqu'ils sont calcinés seulement assez pour que la température n'atteigne pas le rouge naissant ; l'acide n'est pas décomposé dans la plupart des cas à cette température, lorsque la base contenue dans le sel appartient à la catégorie des bases fortes. Mais si l'acide est combiné avec une base faible, une partie de l'acide se sépare avec l'eau, en se décomposant quelquefois.

Dans ce cas, la détermination de l'eau dans le sel peut être opérée, en le mélangeant avec du cuivre et en chauffant le mélange dans un tube à combustion. L'eau est recueillie dans un tube à chlorure de calcium comme dans l'analyse des substances organiques qui contiennent de l'hydrogène. Dans l'analyse des combinaisons de l'acide nitrique avec les bases faibles qui contiennent de l'eau, la détermination de l'eau peut être réunie à la détermination de l'acide nitrique et l'opération peut être conduite comme il a été indiqué pages 1085 et 1096.

Les combinaisons salines dans lesquelles les bases sont combinées avec des acides organiques, ne peuvent pas être chauffées sans se décomposer. On doit, après les avoir réduites en poudre fine, les dessécher dans le vide sous la cloche d'une machine pneumatique, au-dessus de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la perte de poids reste constante.

Quelques-unes de ces combinaisons salines conservent cependant leur eau de cristallisation ou en conservent une partie si énergiquement, qu'elle ne peut pas être séparée de cette manière. Dans beaucoup de cas, la quantité d'eau de cristallisation peut alors être déterminée de la manière suivante : Un poids déterminé du sel, après avoir été réduit en poudre fine, est introduit dans un vase qui est placé dans une capsule remplie de sable chaud. La température du sable ne doit toutefois pas être assez élevée pour que le sel se décompose. La capsule est placée à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique sous la cloche d'une machine pneumatique et le vide est fait rapidement. Au bout de quelque temps, on détermine le poids du sel et on le porte de nouveau sous la cloche de la machine pneumatique,

sous laquelle on fait de nouveau le vide ; lorsqu'elle y est restée quelque temps, on pèse de nouveau. On répète cette opération jusqu'à ce que deux pesées consécutives s'accordent.

Il est plus simple d'introduire la substance dans un petit ballon dont le col est mis en communication, au moyen d'un tube de caoutchouc, avec un tube à chlorure de calcium auquel est adaptée une pompe à air. Après avoir fait le vide, on ferme le tube de caoutchouc au moyen de la pince-ressort (*guetshahn*) représentée dans la figure 48 ci-jointe, et on chauffe le petit ballon au bain d'air.

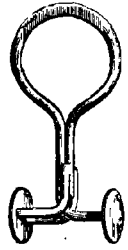


Fig. 48.

La détermination de l'eau de cristallisation dans les combinaisons salines dans lesquelles cette eau est nécessaire à l'existence de la combinaison, et qui sont décomposées par l'action de la chaleur avant de perdre de l'eau, présente beaucoup de difficulté. La quantité de l'eau est ordinairement déduite alors des produits de la décomposition. On ne peut donner aucune règle générale à suivre dans ce cas : en effet, les méthodes qui doivent être employées, varient suivant la nature des parties constituantes du sel. A cette catégorie appartiennent, par exemple, tous les phosphites et tous les hypophosphites. La manière dont la quantité d'eau doit être déterminée dans ces combinaisons, a déjà été indiquée pages 752 et 754.

Dans beaucoup d'autres combinaisons salines, comme les nitrates des bases faibles qui contiennent de l'eau nécessaire à l'existence de la combinaison, la quantité de cette eau peut être déterminée en calcinant avec du cuivre métallique un poids déterminé de la combinaison et en déterminant l'eau ainsi obtenue (page 1085). Si, outre l'eau, la combinaison contient encore de l'hydrogène, la totalité de cet hydrogène est transformée en eau : cette quantité d'eau produite doit être retranchée de la quantité d'eau totale.

Non-seulement les sels, mais aussi la plupart des acides, contiennent de l'eau ; mais cette eau est ordinairement retenue dans la combinaison avec une force telle, qu'elle ne peut pas être séparée à une température à laquelle, sans cela, elle pourrait se volatiliser avec facilité. Dans ces acides hydratés, l'eau tient la place d'une base et contient, dans la plupart des cas, la même quantité d'oxygène que la base avec laquelle l'acide peut former un sel neutre. Pour déterminer la quantité de l'eau, il faut donc mettre un poids déterminé de l'acide hydraté en contact avec un poids déterminé, plus que suffisant pour saturer l'acide, d'une base qui forme avec l'acide un sel anhydre : la base se combine avec l'acide et l'eau devient libre. Le poids du sel anhydre obtenu est ensuite déterminé : comme la quantité de base ajoutée est connue, il est seulement nécessaire, pour trouver la quantité d'eau contenue dans l'acide employé, de retrancher du poids de la base et de l'acide hydraté le poids du sel anhydre obtenu.

La base qui est employée presque toujours de préférence dans cette méthode, est l'oxyde de plomb récemment calciné ; cet oxyde est bien plus

convenable que les oxydes terreux et les oxydes alcalins ; en effet, il n'attire pas aussi rapidement l'acide carbonique. Le poids déterminé de l'acide hydraté est dissous dans une petite quantité d'eau et additionné d'un excès d'oxyde de plomb ; le tout est évaporé jusqu'à siccité et le résidu est calciné lorsqu'on peut le faire sans que l'acide du sel de plomb soit décomposé. On opère alors entièrement comme pour la détermination d'une dissolution aqueuse d'acide arsénique (page 527) et d'acide phosphorique (page 694).

Si l'acide combiné avec l'oxyde de plomb est décomposé par la calcination, on doit chauffer pendant quelque temps le résidu au bain d'air à une température de 100 degrés, afin que toute l'eau puisse s'en séparer par volatilisation.

Si l'acide hydraté, ainsi que cela se présente pour quelques combinaisons de l'acide sulfurique avec l'eau, forme avec une base une combinaison neutre anhydre tout à fait insoluble, on n'a besoin que de mélanger la dissolution aqueuse d'un poids déterminé de l'acide hydraté avec une dissolution d'un sel de cette base pour déduire de la quantité du sel neutre obtenu la quantité d'acide et pour trouver par différence la quantité d'eau. Un poids déterminé de l'acide hydraté est dissous dans une grande quantité d'eau et la dissolution est additionnée d'une dissolution de chlorure de baryum. De la quantité de sulfate de baryte obtenu, on déduit la quantité d'acide sulfurique ; on peut alors facilement trouver la quantité d'eau qui était précédemment combinée avec cet acide.

D'autres acides, comme l'acide phosphorique, l'acide arsénique, etc., par exemple, se combinent bien avec les bases pour former des sels qui sont insolubles dans l'eau ; mais la quantité de l'eau ne peut pas y être trouvée d'une manière analogue, soit parce que leurs sels insolubles sont solubles dans les acides libres, soit parce que ces acides forment avec une seule et même base plusieurs combinaisons qui sont souvent précipitées ensemble, en sorte qu'il faudrait d'abord, par une opération particulière, déterminer la composition de ces combinaisons.

Lorsqu'on veut déterminer la quantité d'eau dans un acide hydraté à l'état solide, on n'a besoin que d'en mélanger un poids déterminé avec un poids déterminé d'oxyde de plomb récemment calciné, et de chauffer jusqu'au rouge lorsque la combinaison produite n'est pas décomposée par la calcination à cette température. La quantité d'eau est fournie alors par la perte de poids. Si l'acide forme avec l'oxyde de plomb une combinaison fusible, ce qui se présente très fréquemment, on n'a besoin que de mettre dans un creuset de platine ou de porcelaine de l'oxyde de plomb sur l'acide et de chauffer le tout avec précaution. Si le sel de plomb produit est légèrement décomposé par la calcination au contact de l'air, ce qui se présente fréquemment, on doit effectuer l'expérience dans une cornue de porcelaine ou dans un tube de verre. On opère alors comme il a été indiqué page 1117, en traitant de la détermination de l'eau dans les sels qui peuvent perdre leur acide par la calcination.

Il n'est pas possible d'indiquer d'autres méthodes générales pour déter-

miner la quantité d'eau dans les différentes combinaisons. Dans ce qui précède, on a du reste toujours examiné les méthodes au moyen desquelles la quantité d'eau contenue dans une combinaison composée peut être trouvée, lorsque la détermination de cette eau ne peut pas être opérée de la manière ordinaire en chauffant la combinaison. Des précautions particulières doivent être prises lorsqu'on veut déterminer l'eau dans les substances organiques ou lorsqu'on veut séparer l'eau de ces substances; ces précautions seront indiquées plus loin.

ANALYSE DES EAUX MINÉRALES.

L'emploi des eaux minérales en médecine est si répandu, que leur analyse quantitative présente une certaine importance. Nous avons déjà indiqué, dans la première partie de cet ouvrage, quelles sont les parties constituantes qui ont été trouvées jusqu'ici dans les eaux minérales et quelles sont celles dont on doit surtout tenir compte. La marche de l'analyse des eaux minérales qui ne contiennent aucune partie constituante exceptionnelle, est la même dans un grand nombre de cas. Les eaux salées, les eaux de puits et les eaux de source, de même que les eaux de mer, peuvent aussi être analysées de la même manière.

Les eaux minérales tiennent souvent en dissolution un grand nombre de substances volatiles qui, par l'action prolongée de l'air, se dégagent sans se décomposer, ainsi que cela se présente pour le gaz acide carbonique, ou sont décomposées par l'air, comme cela arrive pour le gaz hydrogène sulfuré. Quelques eaux minérales contiennent une quantité d'acide carbonique telle que lorsqu'elles sont conservées dans des flacons bien bouchés, il peut s'en perdre facilement une partie lorsqu'on ouvre les flacons. La quantité de substances gazeuses contenues dans ces eaux minérales est déterminée d'une manière particulière que nous donnerons plus loin.

Un très grand nombre d'eaux minérales ne contiennent qu'une quantité extrêmement peu considérable de substances gazeuses libres; cette quantité n'est souvent pas plus grande que la quantité absorbée par l'eau lorsqu'elle a séjourné longtemps au contact de l'air atmosphérique. Dans l'analyse de ces eaux minérales, on ne tient ordinairement aucun compte de ces parties constituantes gazeuses. Cette catégorie comprend les eaux de puits, les eaux salées et les eaux de mer qui, toutes, ont été pendant longtemps en contact avec l'air atmosphérique. On ne détermine dans ces eaux minérales que les parties constituantes fixes. La détermination de ces dernières est opérée du reste de la même manière que dans l'analyse de ces eaux minérales qui contiennent une forte proportion de substances gazeuses libres.

Les eaux minérales ont été divisées en différents groupes suivant les différents points de vue dont on est parti, en s'appuyant, soit sur leurs parties constituantes, soit sur leurs propriétés sanitaires. Ces deux points de vue conduisent dans la plupart des cas au même résultat et ne diffèrent

qu'en ce qu'une partie constituante qui n'existe qu'en très petite quantité dans l'eau minérale, peut être précisément la cause déterminante des propriétés médicales de cette eau minérale.

Comme la marche de l'analyse quantitative peut être plus ou moins différente suivant les différentes parties constituantes qui sont contenues dans l'eau minérale, il est convenable de diviser au point de vue analytique les eaux minérales en plusieurs groupes suivant la nature de leurs parties constituantes.

Analyse des eaux minérales qui contiennent, outre l'acide carbonique libre, une grande quantité de carbonates alcalins et de carbonates terreux (eaux minérales dites alcalines).—

Détermination des parties constituantes fixes de ces eaux minérales.

Les principales parties constituantes contenues dans ces eaux minérales sont, parmi les bases, la soude, la chaux, la magnésic et l'oxyde de fer qui ne s'y trouve qu'en petite quantité; parmi les composés acides, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide carbonique; ce dernier acide est combiné avec une grande partie de la soude, avec les oxydes terreux et avec le protoxyde de fer, avec lesquels il forme des bicarbonates, et il peut de plus en exister également à l'état libre dans l'eau minérale; l'acide silicique ne fait de plus presque jamais défaut dans les eaux minérales. Parmi les parties constituantes qui ne se rencontrent que rarement ou ne se trouvent qu'en très petite quantité dans les eaux minérales et ne peuvent pas être rangées parmi les parties constituantes actives de ces eaux minérales ou n'exercent à cet égard qu'une influence peu prononcée, mais dont la recherche et le dosage ne doivent pas être négligés dans l'analyse de ces eaux minérales, on doit ranger la potasse, la lithime, l'ammoniaque, la baryte, la strontiane, l'alumine, le protoxyde de manganèse, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de plomb (et les autres oxydes métalliques de nature analogue), l'acide arsénieux (ou même l'acide arsénique), le sesquioxyde d'antimoine, l'acide phosphorique, l'acide borique, l'acide nitrique, le brome, l'iode et l'acide fluorhydrique, des acides organiques et d'autres substances organiques.

Pour pouvoir déterminer avec une grande exactitude une quantité déterminée de l'eau minérale dont on veut faire l'analyse sans avoir besoin de tenir compte d'un grand nombre de circonstances, on se sert d'un flacon fermé par un bouchon rodé à l'émeri dont la capacité est connue. La quantité d'eau qui s'écoule lorsqu'on met le bouchon sur le flacon, est enlevée avec soin. On pèse le flacon et on trouve ainsi, en tenant compte de la température, le poids spécifique de l'eau minérale.

La quantité d'eau minérale qui doit être employée, est calculée d'après la quantité des parties constituantes qui y sont contenues et d'après la quantité de l'eau dont on peut disposer; les analyses ordinaires dans lesquelles on détermine les principales parties constituantes de l'eau, sont opérées sur environ 400 à 600 grammes lorsque ces parties constituantes ne s'y trouvent pas en trop petite quantité,

On détermine d'abord la totalité des parties constituantes fixes contenues dans l'eau minérale, ce qu'il n'est pas facile d'obtenir avec une entière certitude. On opère de la manière suivante : On introduit dans une capsule de platine le contenu d'un ou de plusieurs flacons ; on le recouvre d'un verre de montre dont la concavité est tournée du côté du liquide et on le chauffe légèrement jusqu'à ce que l'acide carbonique libre et la plus grande partie de l'acide carbonique que les bicarbonates laissent dégager, soit chassé. Si l'on soumettait la substance à l'action de la chaleur dans une capsule de platine ouverte, il se perdrait une petite quantité de matière par projection. Il est souvent convenable de faire séjourner l'eau minérale pendant quelque temps au contact de l'air, parce qu'une grande partie de l'acide carbonique se volatilise peu à peu, en sorte que, par l'évaporation ultérieure, il se produit des projections bien moins fortes. L'évaporation ultérieure doit être opérée au bain-marie dans une capsule de platine tarée bien plus petite, ou, si l'on n'en a pas, dans un creuset de platine. L'eau minérale, privée de la plus grande partie de l'acide carbonique est introduite dans la capsule de platine par petites quantités et au fur et à mesure de son évaporation. L'eau minérale ne doit pas être évaporée tout de suite entièrement ou réduite à un petit volume dans la grande capsule, parce que, pendant l'évaporation, quelques parties constituantes adhèrent aux parois et au fond de la capsule assez fortement pour qu'il ne soit pas possible de les séparer mécaniquement.

Le résidu est desséché au bain d'air à 100 degrés ; il est formé des parties constituantes de l'eau minérale qui ne sont pas volatiles. Par l'évaporation, l'acide carbonique libre est volatilisé ; en outre les bicarbonates de soude et de chaux sont transformés en carbonates neutres, tandis que le bicarbonate de magnésie est ordinairement transformé en un composé de la formule $4(\text{MgO} + \text{CO}^2) + \text{MgO}, \text{H}^2\text{O}$, et le carbonate de protoxyde de fer en hydrate de sesquioxyde de fer. La simple action de la chaleur et le dégagement de l'acide carbonique déterminent la précipitation de quelques-unes des substances qui y sont dissoutes. Parmi ces substances, on ne doit pas ranger l'acide silicique, qui, lorsqu'il se trouve dans les eaux minérales, s'y trouve dissous à l'état de silicate de magnésie. Il ne se sépare de l'eau minérale que par son entière évaporation.

Après avoir pesé le résidu, on le chauffe au bain d'air à 150 degrés, et on voit si le poids subit ainsi une diminution considérable. La détermination du poids du résidu ne peut toujours être opérée qu'avec une certaine incertitude. On peut ensuite chauffer le tout jusqu'à un rouge sombre. Le résidu brunit ainsi ou même noircit dans la plupart des cas. Un grand nombre d'eaux minérales contiennent des quantités plus ou moins grandes d'acides organiques ou d'autres substances organiques qui sont décomposées par la calcination du résidu. La quantité de cette matière organique contenue dans l'eau minérale ne peut pas être déterminée tout de suite avec exactitude et ne peut être obtenue que par la perte ; il vaut donc mieux chauffer le résidu au contact de l'air, jusqu'à ce que la matière organique soit entiè-

rement décomposée. Si les parties constituantes organiques se trouvent en trop grande quantité dans l'eau minérale, leur décomposition par l'action de la chaleur est souvent difficile; en outre quelques-unes des parties constituantes inorganiques de l'eau minérale peuvent ainsi être décomposées; les carbonates alcalins et les carbonates terreux perdent ainsi notamment une partie de leur acide carbonique qui est chassé, dans la plupart des cas, sous forme d'oxyde de carbone. Mais cet acide carbonique peut être restitué au résidu en l'humectant à plusieurs reprises avec du carbonate d'ammoniaque et en desséchant au bain-marie.

La différence entre le poids du résidu après sa dessiccation et le poids du même résidu après sa calcination (et son traitement par le carbonate d'ammoniaque) donne la quantité des parties constituantes organiques contenues dans l'eau minérale. On doit seulement observer ici que, pendant la calcination, le sesquioxyde de fer a été légèrement réduit par les substances organiques. La quantité de ce sesquioxyde de fer est du reste si faible dans presque tous les cas, qu'il n'est pour ainsi dire pas besoin de tenir compte de cette circonstance.

Si on traite par l'eau le résidu de la calcination, cette eau dissout les sels de soude, tandis que les carbonates terreux et le sesquioxyde de fer restent insolubles. On détermine ordinairement alors la quantité des parties constituantes solubles dans l'eau et la quantité des parties constituantes insolubles, en portant ces dernières sur un filtre pesé d'avance.

Si la quantité des parties constituantes organiques contenues dans l'eau minérale est très peu considérable et si l'on n'a pas l'intention d'en déterminer la quantité, on sépare les sels solubles des combinaisons qui deviennent insolubles dans l'eau par la perte d'une partie de l'acide carbonique, comme cela se présente pour les bicarbonates terreux, en évaporant avec précaution dans une capsule de platine une quantité déterminée d'eau minérale, suffisante cependant pour que les sels solubles commencent à cristalliser. On ajoute de l'eau; on filtre pour séparer la liqueur; on lave sur un filtre pesé d'avance les sels qui se sont séparés et on les pèse après les avoir fait dessécher. La quantité des sels solubles peut ensuite être déterminée par évaporation.

Cette méthode de détermination des sels solubles et des sels insolubles cesse seulement d'être applicable lorsque, outre l'acide carbonique libre, l'eau minérale ne contient que des carbonates terreux et ne contient pas de carbonates alcalins. Dans ce cas, une quantité considérable de chaux peut être combinée avec de l'acide sulfurique; lorsque l'eau minérale est ensuite concentrée par évaporation, il se sépare, avec les combinaisons devenues insolubles, du sulfate de chaux qui ne peut en être séparé que difficilement et incomplètement par le lavage. Dans ce cas, qui ne se présente du reste que rarement dans les eaux minérales proprement dites, mais se rencontre dans les eaux de puits, l'eau minérale que l'on veut analyser, ne doit pas être concentrée par évaporation, mais doit être chauffée pendant quelque temps dans une capsule de platine jusqu'à proximité de

l'ébullition, on ayant soin de remplacer continuellement l'eau évaporée par une nouvelle quantité d'eau distillée, de manière que le volume de l'eau reste toujours le même. Les carbonates terreux se séparent alors, mais le sulfate de chaux reste dissous.

Après que l'on a déterminé de la manière indiquée la quantité des sels solubles et des combinaisons devenues insolubles par la volatilisation de l'acide carbonique, on peut les soumettre chacune séparément à l'analyse.

En ce qui concerne la partie soluble de l'eau minérale, on la dissout dans l'eau. (L'eau laisse souvent comme résidu une petite quantité des oxydes terreux devenus insolubles, que l'on ajoute aux parties constituantes insolubles). On sursature la dissolution par l'acide acétique qui laisse souvent comme résidu insoluble une petite quantité d'acide silicique; on précipite ensuite l'acide sulfurique par l'acétate de baryte ou mieux par le nitrate de baryte et le chlore par le nitrate d'argent. On sépare ensuite l'excès d'oxyde d'argent par l'acide chlorhydrique et l'excès de baryte par l'acide sulfurique. (Le chlorure d'argent et le sulfate de baryte peuvent être recueillis et lavés sur le même filtre.) La liqueur filtrée est évaporée, le résidu est calciné et l'excès d'acide sulfurique est chassé au moyen d'une petite quantité de carbonate d'ammoniaque (page 2). Si, de la quantité de soude trouvée, on retranche la quantité de soude qui correspond à l'acide sulfurique et à l'acide chlorhydrique trouvés, on obtient celle qui était combinée avec l'acide carbonique.

La quantité du carbonate de soude peut aussi être trouvée directement, en dissolvant le résidu de l'évaporation dans l'un des appareils qui ont été décrits page 1025. On peut en outre saturer par l'acide chlorhydrique le résidu de la dessiccation d'une autre quantité d'eau minérale, évaporer jusqu'à siccité et déterminer dans la dissolution le chlore à l'état de chlorure d'argent par pesée ou par méthode volumétrique. Du chlorure de sodium obtenu, on retranche celui qui est contenu dans l'eau minérale; le reste du chlorure de sodium est équivalent au carbonate de soude contenu dans l'eau.

Les oxydes terreux qui ont été séparés par l'évaporation; sont dissous dans l'acide nitrique. La dissolution contient de la chaux et de la magnésie, ainsi que de l'oxyde de fer lorsque ce dernier métal était dissous, sous forme de carbonate de protoxyde de fer, dans l'acide carbonique libre de l'eau minérale. Les bases sont séparées par les méthodes connues. La détermination de l'acide carbonique contenu dans ces oxydes terreux ne présente aucun intérêt.

Lorsqu'on peut disposer de quantités plus grandes de l'eau minérale, on peut abrégé beaucoup la marche à suivre dans cette analyse. On emploie seulement pour la détermination de l'acide sulfurique un volume déterminé, plus grand, de l'eau que l'on sursature avec soin par l'acide chlorhydrique et dont on précipite ensuite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte au moyen du chlorure de baryum.

Après avoir sursaturé par l'acide nitrique un autre volume déterminé de

l'eau, on précipite, au moyen du nitrate d'argent, le chlore à l'état de chlorure d'argent. (Ce chlorure d'argent peut contenir du bromure et de l'iodure d'argent ; il sera question plus loin de la détermination du brome et de l'iode).

Une troisième quantité de l'eau minérale qui doit être assez considérable, est sursaturée par l'acide chlorhydrique ; si, dans la dissolution, le fer se trouve à l'état de protoxyde de fer, on doit ajouter un peu d'acide nitrique ou mieux d'eau de chlore et chauffer, puis on ajoute un petit excès d'ammoniaque. On chauffe jusqu'à ce que l'ammoniaque libre soit chassée et on filtre. Dans la liqueur filtrée, on détermine la quantité de la chaux et de la magnésie, et on peut généralement déterminer la quantité de la soude et des oxydes alcalins (page 48 et 59) s'ils n'ont pas déjà été déterminés antérieurement. — Le précipité produit par l'ammoniaque est employé à la détermination de l'oxyde de fer et de quelques autres parties constituantes comme l'alumine et l'acide phosphorique, ainsi qu'on l'expliquera plus loin. On doit observer ici que la liqueur séparée du précipité peut contenir de petites quantités de protoxyde de manganèse qui se séparent du reste complètement à l'état d'hydrate de sesquioxyde de manganèse, lorsque, après la sursaturation par l'ammoniaque, on laisse la liqueur acide exposée pendant quelque temps au contact de l'air. — Le fer peut encore être déterminé par méthode volumétrique. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique ; on réduit le sesquioxyde de fer au moyen du zinc métallique à l'état de protoxyde de fer, et on détermine ce dernier au moyen du permanganate de potasse (page 137). Si la solution chlorhydrique contient encore de petites quantités de substance organique, on peut, dans la dissolution, les décomposer au moyen de l'eau de chlore et chasser le chlore libre avec l'aide de la chaleur.

On a déjà indiqué précédemment (page 1126) que, dans les eaux minérales alcalines ainsi que dans les autres, il se trouve ordinairement, outre les parties constituantes principales, plusieurs substances en très petites quantités dont la recherche et le dosage ne doivent pas être négligés, si ces parties constituantes ne se trouvent pas toutefois en quantité tellement petite que la recherche et le dosage soient impossibles.

Les parties constituantes qui sont ainsi en très petite quantité, ont déjà été indiquées précédemment.

On peut trouver un petit nombre de ces parties constituantes lors même qu'on ne possède qu'une petite quantité d'eau minérale. Si l'on peut en avoir de grandes quantités, on doit consacrer à la recherche et à la détermination des parties constituantes rares une quantité spéciale de l'eau minérale qui ne soit pas trop faible. Pour mesurer ces quantités, on se sert du flacon indiqué précédemment.

Potasse et lithine. — La potasse paraît accompagner toujours la soude dans les combinaisons naturelles, bien que souvent les combinaisons de la soude ne contiennent qu'une quantité excessivement petite de potasse. Ces combinaisons contiennent également de petites quantités de lithine qui, suivant *Bunsen*, doit être rangée parmi les substances les plus géné-

ralement répandues dans la nature. La meilleure manière de déterminer ces deux alcalis consiste à retirer les sels solubles d'une quantité considérable d'eau minérale, à y ajouter du chlorure d'ammonium et à transformer les combinaisons de la soude en chlorures de la manière indiquée page 16. On doit observer ici que le sulfate de lithine, ainsi que nous l'avons observé page 21, n'est transformé que difficilement et incomplètement en chlorure par le chlorure d'ammonium. Mais lorsque la quantité de sel de lithine est excessivement faible par rapport à la quantité du sel de soude, cette petite quantité est complètement décomposée avec le sel de soude. La séparation des oxydes alcalins peut ensuite être opérée par la méthode expliquée page 23.

La lithine peut très bien être séparée et déterminée, simultanément avec le brome et l'iode qui s'y trouvent, dans une quantité déterminée de l'eau minérale par une méthode qui sera expliquée plus loin en traitant de la séparation de ces deux substances dans les eaux minérales.

Ammoniaque. — De petites quantités de sels ammoniacaux ont été trouvées dans quelques eaux minérales, bien que ce ne soit précisément pas dans les eaux minérales alcalines. On détermine la quantité de l'ammoniaque en introduisant une quantité considérable de l'eau dans une cornue tubulée, en faisant communiquer le col de la cornue avec un réfrigérant et un récipient qui contienne une petite quantité d'acide chlorhydrique étendu dont la quantité doit être un peu plus forte qu'il n'est nécessaire pour saturer l'ammoniaque contenue dans l'eau. Par la tubulure de la cornue, on introduit ensuite une dissolution d'hydrate de soude et on chauffe la cornue jusqu'à ce que la moitié environ de la liqueur soit distillée. On peut être sûr alors que toute l'ammoniaque de l'eau minérale a été volatilisée; en effet elle se volatilise complètement avec la première eau qui passe à la distillation; le liquide qui a distillé, est concentré par évaporation au bain-marie, additionné de chlorure de platine et évaporé presque jusqu'à siccité. La masse desséchée qui contient du chloroplatinate d'ammoniaque, est traitée par l'alcool contenant de l'éther de la même manière que le chloroplatinate de potasse obtenu par une méthode analogue (page 10). Pour déduire du chloroplatinate d'ammoniaque la quantité de platine, on doit le laver, le dessécher sur un filtre pesé d'avance et le peser ou bien le transformer en platine métallique par la calcination (en suivant à cet effet une méthode qui sera indiquée plus loin lorsqu'il sera question du dosage de l'AMMONIAQUE). On arrive au même but encore plus rapidement en déterminant dans la partie distillée l'ammoniaque par méthode volumétrique au moyen de l'acide sulfurique normal, ainsi que *Boussingault* l'a proposé le premier.

Dans une eau minérale alcaline dans laquelle il existe des carbonates alcalins, l'ammoniaque ne peut être contenue qu'à l'état de carbonate, surtout lorsque la température de l'eau est élevée. Si la quantité de carbonates alcalins contenue dans l'eau minérale est considérable, l'ammoniaque peut être volatilisée par la simple distillation; une addition

d'hydrate de soude n'est donc pas nécessaire. Si l'eau minérale appartient à la catégorie des eaux minérales dites salines et si elle ne contient pas de carbonates alcalins et ne contient qu'une quantité excessivement peu considérable d'un sel ammoniacal, on fait souvent bien de la concentrer par évaporation avant d'ajouter l'hydrate de soude. Cette évaporation peut être opérée dans la cornue même dans laquelle la décomposition au moyen de la soude est effectuée. On évapore jusqu'à un petit volume. La liqueur qui reste après la concentration, est alors utilisée pour la détermination de l'ammoniaque de la manière indiquée.

Baryte et strontiane. — Si l'eau minérale alcaline contient, outre les carbonates, des sulfates alcalins, il ne peut pas s'y trouver les plus petites traces de baryte. Si cependant une pareille eau minérale se trouvait dans son cours souterrain en contact avec une eau dans laquelle l'acide carbonique maintient du carbonate de baryte en dissolution (il se rencontre quelquefois, dans la nature, des eaux minérales de cette espèce), la totalité de la baryte se séparerait à l'état de sulfate de baryte, souvent même sous la forme de beaux cristaux. Ce sulfate de baryte est alors très pur et ne contient pas de strontiane ni de chaux, bien que ces bases, notamment la dernière, existent en assez grande quantité dans l'eau minérale. Cela se présente surtout à Carlsbad dont l'eau minérale ne contient pas de baryte bien que l'on rencontre de gros cristaux de sulfate de baryte comme sédiment dans l'une des sources de cet endroit.

Une pareille eau peut au contraire contenir de la strontiane, bien que les sulfates alcalins y prédominent relativement aux carbonates. *Berzelius*, qui a le premier reconnu la présence de la strontiane dans les eaux minérales, a indiqué l'existence de cette base dans l'eau de Carlsbad, dans laquelle on trouve 3 atomes de sulfate de soude pour un atome de carbonate de soude.

On détermine dans une pareille eau minérale la petite quantité de strontiane qui s'y trouve, en y ajoutant une petite quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique, de manière cependant que l'acide prédomine seulement très peu. Le sulfate de strontiane se sépare à la longue. Sa séparation n'est cependant pas complète et il peut être souillé de sulfate de chaux, d'acide silicique et d'autres substances. Si cependant on a séparé de l'eau minérale la chaux à l'état d'oxalate de chaux, ce sel contient la presque totalité de la strontiane qui peut être séparée de la chaux par la méthode indiquée page 35.

Lorsque les eaux minérales et les eaux de puits ne contiennent pas de sulfates (ce qui se présente du reste très rarement), on peut dans ces eaux séparer la baryte en les sursaturant par l'acide chlorhydrique, puis (comme, dans tous les cas, la quantité de baryte contenue dans une telle eau doit seulement être très faible) en la concentrant jusqu'à un petit volume par évaporation et en y ajoutant une dissolution de sulfate de chaux. La baryte se sépare ainsi à l'état de sulfate de baryte ; mais non immédiatement ; on ne doit filtrer le précipité qu'au bout de vingt-quatre heures. On obtient ainsi la baryte exempte de chaux, mais non de strontiane, lorsque cette

base se trouvait en même temps dans l'eau. Après avoir déterminé le poids du sulfate de baryte, on l'essaye par la méthode indiquée dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 1016).

Alumine et acide phosphorique. — Les eaux minérales alcalines contiennent très fréquemment une très petite quantité de phosphate d'alumine dissous dans l'excès d'acide carbonique de l'eau. *Berselius* a trouvé le premier cette combinaison dans l'eau minérale de Carlsbad. Lorsqu'on sépare de la manière indiquée page 1127 dans l'eau minérale alcaline par l'action de la chaleur et par l'évaporation les sels solubles des combinaisons qui sont devenues insolubles après le dégagement de l'acide carbonique, le phosphate d'alumine s'y trouve compris. On peut le séparer des autres combinaisons en dissolvant dans l'acide chlorhydrique ces combinaisons insolubles et en ajoutant du carbonate de baryte qui précipite le phosphate d'alumine et le sesquioxyde de fer. On lave le résidu insoluble, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite de la dissolution la baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu et on sépare l'acide phosphorique du sesquioxyde de fer et de l'alumine par la méthode indiquée page 750.

Cette méthode ne donne pas du reste des résultats satisfaisants lorsque la quantité de l'acide phosphorique et de l'alumine est excessivement faible. On pourrait chercher à séparer de la dissolution des combinaisons insolubles l'acide phosphorique et l'alumine en précipitant les bases faibles et l'acide phosphorique au moyen du carbonate de baryte, en lavant le résidu insoluble, en le dissolvant de nouveau dans l'acide nitrique, en séparant de la dissolution la baryte au moyen de l'acide sulfurique, en saturant exactement l'excès d'acide au moyen de l'hydrate de potasse et en séparant l'acide phosphorique de l'alumine au moyen du nitrate de protoxyde de mercure par la méthode indiquée page 732. S'il se précipite avec le phosphate de protoxyde de mercure une petite quantité de sesquioxyde de fer, ce sesquioxyde de fer pourrait être facilement séparé par la fusion avec les carbonates alcalins.

Dans la plupart des cas, la quantité de l'acide phosphorique contenu dans l'eau minérale est si faible, que sa présence dans la dissolution acide des combinaisons insolubles ne peut être reconnue qu'au moyen du molybdate d'ammoniaque. On doit bien faire attention de ne pas confondre avec l'acide phosphorique de petites quantités d'acide silicique qui pourraient se trouver en dissolution dans l'eau (ANALYSE QUALITATIVE, page 1030).

L'acide phosphorique est du reste précipité en totalité avec l'alumine (et le sesquioxyde de fer) lorsqu'on dissout dans l'acide chlorhydrique le résidu insoluble obtenu par l'évaporation de l'eau minérale alcaline et lorsqu'on sursature la dissolution par l'ammoniaque.

Lorsqu'on emploie suivant la méthode indiquée page 1127 une quantité considérable de l'eau minérale pour opérer la détermination de la chaux et de la magnésie, le précipité obtenu par l'action de l'ammoniaque contient ordinairement tout l'acide phosphorique à l'état de combinaison avec l'alumine et le sesquioxyde de fer. Il n'arrive presque jamais que l'eau miné-

rale contienne encore de l'acide phosphorique de manière que le précipité renferme en outre du phosphate de chaux, ce que l'on doit du reste chercher à reconnaître. On doit donc, ou bien dissoudre ce précipité dans l'acide chlorhydrique et le décomposer par le carbonate de baryte (page 748), ou bien le dissoudre dans l'acide nitrique et le décomposer au moyen du nitrate de protoxyde de mercure (page 732).

Protoxyde de manganèse. — De petites quantités de protoxyde de manganèse sont maintenues quelquefois en dissolution par l'acide carbonique dans l'eau minérale avec le carbonate de protoxyde de fer; elles sont précipitées avec les carbonates terreux par l'ébullition au contact de l'air, et se trouvent à l'état de sesquioxyde de manganèse dans le précipité qu'elles colorent en brun. On peut alors séparer du sesquioxyde de fer et de la chaux les petites quantités de magnésie et de manganèse par la méthode indiquée page 154. — Lorsqu'on emploie, conformément à ce qui a été indiqué page 1130, une quantité considérable de l'eau minérale pour déterminer la chaux et la magnésie, le protoxyde de manganèse reste dissous avec ces oxydes terreux après le traitement par l'ammoniaque; mais il se précipite complètement lorsqu'on laisse le tout exposé pendant quelque temps au contact de l'air.

Oxyde de cuivre, oxyde de plomb et autres oxydes de nature analogue. — Les quantités excessivement petites de ces oxydes qui sont contenues dans les eaux minérales, peuvent souvent être trouvées, en sursaturant par l'acide chlorhydrique de grandes quantités d'eaux minérales, en ramenant par évaporation la liqueur à un petit volume et en la traitant par le gaz hydrogène sulfuré. Les petites quantités de sulfures obtenues doivent être traitées de préférence de la manière qui a été indiquée page 848, lorsqu'il a été question de la séparation de ces oxydes et des silicates.

Acide arsénieux. — Lorsque l'eau se trouve en contact avec le mispickel (*arsenikkies*), il s'y produit, par l'action de l'air, du sulfate de protoxyde de fer, de l'acide arsénieux et de l'acide sulfurique libre; une partie de l'acide arsénieux et une partie du protoxyde de fer s'oxydent et se transforment en acide arsénique et en sesquioxyde de fer; ces derniers forment alors une partie constituante des dépôts ocreux que laissent déposer les eaux minérales. On trouve dans une eau minérale l'acide arsénieux de la même manière que l'oxyde de cuivre et les autres oxydes métalliques, et on a déjà expliqué page 555 comment on peut, dans le précipité produit par le gaz hydrogène sulfuré, séparer l'acide arsénieux des oxydes métalliques, pour pouvoir ensuite le déterminer.

Outre l'acide arsénieux, les eaux minérales contiennent aussi quelquefois de l'oxyde d'antimoine.

Acide borique. — Cet acide se rencontre certainement dans les eaux minérales plus fréquemment qu'il n'y a été trouvé. On peut reconnaître sa présence dans l'eau minérale, surtout lorsque cette eau a été concentrée par évaporation à une basse température, au moyen du papier de curcuma par la méthode indiquée dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE

QUALITATIVE, page 653). Lorsque l'eau minérale contient une grande quantité de matière saline, ce mode de détermination de l'acide borique est même meilleur que la production de la flamme verte au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique.

Dans la plupart des cas, on doit se contenter d'avoir démontré la présence de l'acide borique dans l'eau minérale. Mais si la quantité d'acide borique est très considérable, et s'il se trouve dans l'eau minérale une forte proportion de matières salines, il peut arriver que la détermination de l'acide borique ne puisse être faite par aucun autre moyen qu'en évaporant l'eau minérale jusqu'à siccité, en mélangeant le résidu dans une cornue de platine avec du fluorure de calcium (ou un autre fluorure qui soit cependant exempt d'acide silicique), en ajoutant de l'acide sulfurique concentré et en faisant passer dans l'eau les vapeurs de fluorure de bore. Si l'eau minérale contient de l'acide borique libre et ne contient pas de carbonate alcalin, on doit, avant d'évaporer, ajouter une petite quantité d'oxyde alcalin afin de rendre l'eau légèrement alcaline et d'empêcher ainsi qu'il ne se volatilise de l'acide borique pendant l'évaporation. Dans la dissolution du fluorure de bore, on détermine l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse par la méthode qui a été indiquée page 947. — Les résultats qui sont obtenus par cette méthode ne sont pas exacts, et la quantité d'acide borique est moindre que celle qui devrait être obtenue; en effet il est difficile de faire passer la totalité du gaz fluorure de bore dans l'eau du récipient. On doit du reste séparer autant que possible l'acide silicique de l'eau minérale, si l'on veut déterminer l'acide borique dans le résidu de l'évaporation.

Acide nitrique. — L'acide nitrique existe dans les eaux de puits d'un grand nombre de villes et surtout des grandes villes. Lorsqu'on évapore une grande quantité de l'eau minérale (en ayant soin de terminer l'évaporation au bain-marie), la quantité de l'acide nitrique peut être déterminée dans le résidu par la distillation avec l'acide sulfurique de la manière indiquée page 1091.

Acide silicique. — L'acide silicique existe dans un très grand nombre d'eaux minérales, notamment dans les eaux minérales alcalines, et il s'y trouve souvent en quantité assez forte. Lorsque, dans une telle eau minérale, les oxydes terreux dissous par l'acide carbonique ont été séparés par l'ébullition ou par l'action prolongée de la chaleur, la plus grande partie de l'acide silicique contenu dans l'eau minérale ne se trouve ordinairement pas avec les bases qui se sont ainsi séparées; elle se trouve seulement dans le résidu de l'évaporation de l'eau minérale jusqu'à siccité. — On ne peut toutefois séparer que difficilement la totalité de l'acide silicique d'une eau minérale, lorsque, après avoir sursaturé cette eau par l'acide chlorhydrique ou par l'acide nitrique, on l'évapore jusqu'à siccité (en terminant cette évaporation au bain-marie), et lorsqu'on traite la masse desséchée comme un silicate décomposé par les acides (page 846). Si l'on a eu soin d'humecter la masse desséchée avec de l'acide chlorhydrique

(ou, dans quelque cas, avec de l'acide nitrique), et de la traiter ensuite par l'eau, la totalité de l'acide silicique reste dans la plupart des cas à l'état pur. Il peut souvent être coloré par des substances organiques; mais, après la calcination, il est complètement blanc. Si l'eau minérale contient beaucoup de sulfate de chaux, l'acide silicique doit être soumis à un lavage prolongé. On a proposé par suite de déterminer dans une pareille eau minérale, avant l'évaporation, l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, en y ajoutant du chlorure de baryum. Il ne se précipite pas d'acide silicique avec le sulfate de baryte. — Comme une eau minérale, ainsi que cela a déjà été observé page 1132, ne tient presque jamais de baryte en dissolution, lorsqu'il s'y trouve des sulfates, l'acide silicique ne contient pas de sulfate de baryte. On s'assure du reste par l'expérience de la complète pureté de l'acide silicique, en le traitant par l'acide fluorhydrique ou par le fluorure d'ammonium (ANALYSE QUALITATIVE, page 631).

Dans les eaux minérales alcalines, l'acide silicique paraît être dissous sous forme de silicate de magnésie qui ne se sépare que lorsqu'on évapore l'eau jusqu'à complète siccité. L'acide silicique n'est pas séparé non plus lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à l'eau minérale alcaline. — Une partie de l'acide silicique se trouve dans les eaux minérales sous forme d'infusoires à enveloppe siliceuse (comme les bacillaires et les navicules).

Brome et iode. — Comme la puissance active de l'eau minérale dépend dans beaucoup de cas de la présence de ces substances, leur détermination exacte présente de l'importance.

Si elles se trouvent dans l'eau en quantité tant soit peu considérable, on peut les séparer du chlore avec lequel elles sont précipitées par le nitrate d'argent, par les méthodes qui ont été indiquées précédemment. Si le brome ou l'iode se trouvent seuls en présence de grandes quantités de chlore, et si leur quantité n'est pas très peu faible, la précipitation au moyen du nitrate d'argent doit être dirigée de telle façon que le précipité contienne la totalité du bromure d'argent et de l'iodure d'argent avec une partie du chlorure d'argent (page 822 et page 833); on détermine alors dans le précipité la quantité du brome et de l'iode en y transformant les bromures et les iodures en chlorures par le chlore.

Si les quantités de brome et d'iode sont trop faibles, il est convenable de concentrer les eaux minérales. On évapore jusqu'à siccité une quantité considérable de l'eau minérale (en ayant soin de terminer l'évaporation au bain-marie), on broie le résidu de l'évaporation et on le traite par l'alcool. Si l'eau minérale appartient à la catégorie des eaux minérales salines et ne contient pas de carbonate de potasse, on ajoute, avant d'évaporer, une petite quantité d'oxyde alcalin; pour les eaux minérales alcalines, cette addition n'est pas nécessaire. Par le traitement au moyen de l'alcool, les combinaisons du brome et de l'iode sont dissoutes de préférence. On fait digérer la masse saline avec de l'alcool et on chauffe le tout; on décante l'alcool, on réitère le traitement par l'alcool et on enlève

de cette manière les combinaisons bromées et iodées. La dissolution alcoolique filtrée est évaporée au bain-marie à une température très peu élevée, et le résidu de l'évaporation est exposé à une température rouge très faible qui décompose toutes les substances organiques. Le résidu est traité par l'eau; le brome et l'iode peuvent alors être déterminés dans la dissolution filtrée par les méthodes qui ont été indiquées précédemment avec détail, et notamment par méthode volumétrique. (On doit observer ici que la présence des substances organiques dans l'eau minérale oblige à opérer de la manière qui a été indiquée pages 835 et 836.)

La détermination quantitative de la lithine peut quelquefois être réunie à celle du brome et de l'iode. Comme les sels de lithine sont plus solubles dans l'alcool que les sels de soude et les sels de potasse, ils peuvent être extraits, au moyen de l'alcool, du résidu de l'évaporation d'une quantité déterminée de l'eau minérale, simultanément avec les combinaisons du brome et de l'iode. Si le chlore, le brome et l'iode ont été séparés de ce résidu au moyen du nitrate d'argent, ou si l'iode a été séparé au moyen d'une dissolution de palladium de la manière qui a été expliquée page 838, on peut, après la précipitation de l'excès d'oxyde d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique, séparer la lithine de la soude et de la potasse qui peut s'y trouver simultanément de la manière qui a été indiquée page 23.

Fluor. — Après que *Berzelius* eut trouvé le premier une très petite quantité de fluor dans l'eau minérale de Carlsbad, cette même substance a été découverte dans un grand nombre d'eaux minérales qui ont été analysées ultérieurement. Il est déjà difficile de s'assurer de la présence de quantités excessivement petites de fluor lorsqu'il se trouve en même temps de l'acide silicique; mais il est encore bien plus difficile d'en déterminer même approximativement la quantité avec quelque certitude.

Dans les eaux minérales alcalines qui contiennent de la chaux, le fluor existe à l'état de fluorure de calcium maintenu en dissolution par l'acide carbonique libre. Si on chauffe l'eau, le fluorure de calcium se précipite avec les autres combinaisons qui étaient dissoutes dans l'acide carbonique libre. Comme l'acide silicique dissous ne se sépare que par l'évaporation de l'eau, il ne souille pas le précipité produit par l'ébullition, et le fluor ne peut pas non plus y être reconnu à l'action qu'il exerce sur le verre lorsqu'on le sépare en traitant par l'acide sulfurique concentré.

Comme l'acide silicique des eaux minérales n'est pas séparé non plus par l'ammoniaque, le fluor peut également être trouvé dans le précipité qui se produit dans l'eau minérale par l'action de l'ammoniaque.

Si, après avoir évaporé l'eau minérale jusqu'à complète siccité, on traite le résidu de l'évaporation par l'acide chlorhydrique ou mieux par l'acide nitrique et si on sursature la dissolution filtrée par l'ammoniaque (en opérant de préférence de la manière indiquée page 774), la totalité du fluor se trouve dans le précipité.

Si l'on veut déterminer la quantité du fluor, on doit traiter dans un ballon par l'acide sulfurique concentré le résidu de l'évaporation d'une

quantité très considérable d'eau minérale, en suivant la méthode qui a été indiquée avec détail page 885, et séparer ainsi le fluor à l'état de fluorure de silicium.

Si le résidu de l'évaporation de l'eau minérale contient l'acide silicique en quantité trop petite pour former avec le fluor du fluorure de silicium, il faut ajouter un peu d'acide silicique. Les quantités de fluor qui ont été rencontrées jusqu'ici dans les eaux minérales, sont si peu considérables, que ce cas ne se présente que rarement. Mais comme précisément la quantité du fluor est excessivement petite, on peut seulement s'assurer dans la plupart des cas de la présence du fluor, et il n'est pas possible d'en déterminer la quantité.

La détermination du fluor par cette méthode pourrait donner dans un cas particulier un résultat inexact. Si, en effet, il existe des borates dans l'eau minérale, il se dégage par l'action de l'acide sulfurique, outre le gaz fluorure de silicium, du gaz fluorure de bore.

Acides organiques. — On a déjà expliqué, page 1127, comment on détermine approximativement la quantité des parties constituantes organiques.

D'après les expériences de *Berzelius*, les parties constituantes organiques sont, dans un grand nombre de cas, formées de deux acides organiques, l'*acide crénique* et l'*acide apocrénique*, qui se produisent par l'oxydation des substances humiques. Ces acides sont ou dissous dans l'eau sous forme de combinaisons avec les alcalis, ou mélangés avec le sesquioxyde de fer qui se trouve dans le dépôt de quelques eaux minérales. Ils contiennent (ainsi que cela se présente souvent aussi pour les substances humiques) de l'azote qui se trouve à l'état d'ammoniacque, ou plus probablement d'amide : en effet, ils dégagent avec difficulté de l'ammoniacque par l'action de l'hydrate de potasse et doivent être desséchés avec cet hydrate pour abandonner toute l'ammoniacque. On sépare les acides de l'eau minérale de la manière suivante : L'eau minérale alcaline est additionnée d'acide acétique de manière à présenter une réaction nettement acide, puis d'une dissolution d'acétate de cuivre, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité brun. Il se précipite ainsi de l'apocrénate de cuivre, tandis que le crénate de cuivre reste en dissolution dans l'acide acétique libre. L'apocrénate de cuivre qui se dissout légèrement dans l'eau par un lavage prolongé, est lavé au moyen d'une petite quantité d'eau seulement. La liqueur filtrée est additionnée d'une dissolution de carbonate d'ammoniacque, jusqu'à ce que l'acide acétique soit complètement saturé. Un très léger excès de carbonate d'ammoniacque n'est pas nuisible : il se précipite avec le crénate de cuivre une petite quantité d'acétate de cuivre. Si on chauffe la liqueur jusqu'à 50 degrés, le crénate de cuivre se précipite mieux ; en outre, un excès d'acétate de cuivre est nécessaire. Tant que la liqueur filtrée est verdâtre et n'est pas d'un bleu pur, elle tient encore en dissolution une certaine quantité de crénate de cuivre dont la précipitation peut être opérée en ajoutant avec précaution du carbonate d'ammoniacque et en chauffant ensuite la liqueur. Le crénate de cuivre est bien lavé, agité avec

une très petite quantité d'eau et décomposé par le gaz hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre qui se sépare ordinairement ainsi, n'est pas noir, mais présente une couleur brun clair, et lorsqu'on veut le filtrer immédiatement, la liqueur passe au travers du filtre avec une couleur brun-clair. Si on laisse au contraire reposer le tout pendant vingt-quatre heures dans un flacon fermé, le sulfure de cuivre se filtre mieux; plus la quantité d'eau employée est grande, plus le sulfure se sépare difficilement de la liqueur. Il contient encore une petite quantité d'acide apocrénique qui peut être enlevée au moyen des carbonates alcalins. La liqueur, filtrée et séparée ainsi du sulfure de cuivre, est évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et laisse comme résidu l'acide crénique dont le poids peut être déterminé.

L'apocrénate de cuivre est traité de la même manière par le gaz hydrogène sulfuré; le sulfure de cuivre est peut-être, dans ce cas, encore plus difficile à séparer de la liqueur.

L'acide apocrénique et l'acide crénique qui sont retirés ainsi de leurs sels de cuivre, ne sont pas purs; on ne peut pas admettre du moins qu'ils le soient. En effet, lorsqu'une eau minérale alcaline contient de l'acide silicique et de l'acide phosphorique, il se précipite avec l'apocrénate de cuivre du silicate de cuivre, et de plus le crénate de cuivre peut contenir du silicate et du phosphate de cuivre. Mais si l'on opère la combustion des acides organiques, les impuretés inorganiques restent comme résidu et leur poids peut être déterminé.

Les dépôts ferrugineux qui se déposent de quelques eaux minérales par l'action de l'air, contiennent de l'acide crénique et de l'acide apocrénique; ces acides peuvent être séparés en faisant bouillir ces dépôts avec une dissolution d'hydrate de potasse jusqu'à ce qu'ils aient perdu leur cohésion et qu'ils aient pris l'aspect d'un précipité de sesquioxyde de fer, ce qui exige une ébullition de plusieurs heures. Lorsqu'on fait simplement digérer les dépôts avec une dissolution de potasse, la décomposition n'est pas à beaucoup près complète. Du reste, même après une longue ébullition, le sesquioxyde de fer ne peut pas être entièrement séparé des deux acides. Dans la dissolution alcaline filtrée, préalablement acidulée par l'acide acétique, on peut séparer les acides de la manière qui vient d'être indiquée.

La détermination de l'acide apocrénique et de l'acide crénique a été basée également sur la composition des combinaisons qu'ils forment avec l'oxyde de cuivre et on en a déduit les quantités de ces acides organiques. *Mulder* a trouvé que l'apocrénate de cuivre contient 42,8 pour 100 et le crénate 74,42 pour 100 d'oxyde de cuivre. Mais les combinaisons précipitées contiennent du nitrogène et sont des combinaisons doubles d'oxyde de cuivre et d'ammoniaque en différentes proportions, de sorte que ce mode de détermination donne des résultats inexacts.

Plusieurs eaux minérales contiennent des *acides organiques volatils*. *Scherer*, dans l'analyse de l'eau minérale de Bruckenau en Bavière, a

reconnu la présence des acides butyrique, propionique, acétique et formique dans cette eau, et *Fresenius* a reconnu la présence des acides formique et propionique dans l'eau minérale de Weillbach. Pour retrouver ces acides, on concentre par évaporation une grande quantité de l'eau minérale. Si l'eau minérale ne contient pas de carbonate alcalin, on doit, avant l'évaporation, ajouter une petite quantité de carbonate de soude, afin que la liqueur présente une réaction alcaline. Les oxydes terreux qui se sont déposés, sont séparés par filtration de l'eau mère concentrée et cette eau mère est sursaturée par l'acide sulfurique concentré dans un flacon bien fermé. Le chlore est ensuite précipité par une dissolution de sulfate d'argent, en ayant soin toutefois d'éviter un excès de ce sel et en laissant par conséquent une trace de chlorure alcalin non décomposé. La liqueur filtrée est soumise à la distillation qui doit être continuée, en refroidissant bien, jusqu'à ce que la liqueur qui passe à la distillation, ne présente plus une réaction acide. La liqueur distillée est saturée par l'eau de baryte; l'excès de baryte est séparé au moyen de l'acide carbonique et la dissolution filtrée est évaporée jusqu'à siccité dans une capsule tarée; la masse desséchée est pesée et épuisée par l'alcool chaud. Parmi les sels de baryte des acides volatils, le formiate de baryte reste seul insoluble; après l'avoir lavé au moyen de l'alcool et l'avoir desséché, on détermine son poids. On le dissout ensuite dans l'eau et on essaye la dissolution au moyen des réactifs, et notamment au moyen du nitrate d'argent, du nitrate de protoxyde de mercure, du bichlorure de mercure et du sesquichlorure de fer (ANALYSE QUALITATIVE, page 770). — La dissolution alcoolique des autres sels de baryte est évaporée à une température peu élevée; les sels desséchés sont dissous dans l'eau et une partie de la dissolution est additionnée avec soin d'une quantité de sulfate d'argent suffisante pour que la baryte soit séparée à l'état de sulfate de baryte. La dissolution est évaporée dans le dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique. On détermine après dessiccation la quantité d'oxyde d'argent et on obtient ainsi la quantité totale des acides volatils; cette détermination peut du reste être contrôlée par l'analyse des sels de baryte dans lesquels la baryte peut être déterminée. Il n'est pas possible de déterminer isolément la quantité de chacun des acides volatils (à l'exception de l'acide formique); on doit se contenter de reconnaître la présence de chacun d'eux au moyen des réactifs. Si l'on décompose les sels par l'acide sulfurique sur une plaque de verre, l'odeur particulière de l'acide butyrique peut être reconnue, et il se forme des gouttes huileuses qui peuvent être observées au moyen du microscope.

Il est bon d'observer ici que, suivant *Kraut*, ces acides organiques volatils se rencontrent bien moins dans les eaux minérales fraîches que dans celles qui ont été conservées pendant quelque temps.

Analyse des dépôts des eaux minérales.

Les eaux minérales, et surtout les eaux minérales alcalines, abandonnent souvent par l'action de l'air des dépôts qui présentent la même composition que les dépôts qui se forment dans ces eaux par l'ébullition ou par l'évaporation. On peut souvent se procurer des quantités considérables de ces dépôts. Ils fournissent un excellent moyen, non-seulement de trouver, mais encore de déterminer les parties constituantes qui sont rares et qui ne se trouvent qu'en petite quantité dans l'eau minérale. Elles équivalent à un très grand volume de l'eau minérale et on y trouve fréquemment des traces de substances que l'on ne pourrait pas retrouver, même dans de grandes quantités de l'eau minérale. Dans l'analyse de l'eau minérale de Carlsbad, *Berzelius*, en étudiant au point de vue analytique les dépôts désignés sous le nom de *sprudelstein* ou les précipités qui se forment par le dégagement de l'acide carbonique, a pu non-seulement reconnaître la présence de la strontiane, de l'alumine, du protoxyde de manganèse, de l'acide phosphorique et du fluor qu'il n'avait pas trouvés par l'analyse directe de l'eau, mais encore déterminer la quantité de ces substances, après s'être assuré que ces dépôts présentent la même composition que ceux qui se produisent dans cette eau minérale par évaporation.

Si l'on détermine ainsi dans les dépôts une partie constituante importante, le fer par exemple à l'état de sesquioxyde de fer, et si l'on compare la quantité du sesquioxyde de fer fourni par un poids déterminé du dépôt avec le sesquioxyde de fer provenant d'un volume déterminé de l'eau minérale, on peut facilement, en partant des petites quantités de substances rares qui ont été trouvées dans les dépôts, les ramener à ce qu'elles seraient pour un volume déterminé de l'eau minérale.

C'est ainsi qu'on a surtout déterminé la quantité d'acide arsénieux et d'acide arsénique contenue dans plusieurs eaux minérales, en les déduisant par le calcul de la quantité de ces acides qui a été trouvée dans les dépôts ocreux laissés par ces eaux minérales. Il a déjà été question, page 555, de l'analyse de ces dépôts ocreux et on a observé que, outre l'arsenic, il y existe encore fréquemment d'autres métaux.

Dosage des parties constituantes volatiles de l'eau minérale.

La portion volatile de l'eau minérale n'est formée ordinairement que de gaz acide carbonique dont on doit déterminer le volume existant dans l'eau minérale; ce gaz peut être mélangé de quantités peu considérables de gaz oxygène et de gaz nitrogène. Il ne sera question que plus tard de la teneur de l'eau minérale en gaz hydrogène sulfuré.

Il est souvent difficile de déterminer avec exactitude le volume du gaz acide carbonique contenu dans l'eau minérale. Les eaux minérales, très riches en gaz acide carbonique, contiennent les carbonates alcalins et

terreux à l'état de bicarbonates, et fréquemment en outre une quantité d'acide carbonique libre aussi grande que l'eau saline peut en dissoudre à la température qui lui est propre et sous la pression exercée par l'acide carbonique existant au-dessus de l'eau. On déterminait autrefois le volume du gaz acide carbonique dissous, en chassant par l'ébullition les principes gazeux d'une quantité déterminée de l'eau minérale. S'il est bien vrai que l'on puisse chasser ainsi par l'ébullition l'acide carbonique d'une quantité déterminée de l'eau minérale, on doit observer qu'on opère en même temps le dégagement du gaz acide carbonique des bicarbonates dissous. Les bicarbonates terreux perdent la moitié de leur acide carbonique en se transformant en carbonates neutres insolubles; la quantité d'acide carbonique au contraire qui se dégage des bicarbonates alcalins, ne peut pas être déterminée, parce que leurs dissolutions perdent une quantité plus ou moins grande d'acide carbonique, suivant la durée de l'ébullition et la pression de la colonne d'eau ou de mercure qui doit être vaincue par le gaz qui se dégage, et c'est seulement par une ébullition prolongée et par le renouvellement de l'eau évaporée qu'on arrive enfin à transformer les bicarbonates alcalins en carbonates neutres.

Dans les analyses anciennes des eaux minérales, on désignait l'acide carbonique qui se dégageait d'une eau minérale par une ébullition prolongée sous le nom d'acide carbonique libre et demi-combiné. Cette expression, ainsi qu'il ressort de ce que nous venons de dire, était très vague.

Si donc la détermination de l'acide carbonique gazeux qui peut se dégager de l'eau minérale par l'ébullition, ne présente aucune importance, puisque le volume obtenu dans plusieurs expériences n'est pas le même, il vaut mieux déterminer la totalité de l'acide carbonique dissous par la précipitation au moyen d'une dissolution de chlorure de baryum ou de chlorure de calcium.

Dans ce but, on doit puiser autant que possible l'eau à la source même, afin que, par l'action de l'air atmosphérique, il ne se dégage aucune portion de l'acide carbonique libre qui se trouve dissous dans l'eau avec les bicarbonates.

On a proposé plusieurs dispositions pour arriver à ce résultat. La plus simple de toutes consiste à puiser l'eau minérale, lorsqu'elle est complètement claire, au moyen d'un siphon à une profondeur qui ne soit pas trop petite. On prend un siphon de verre, ou bien une boule, de cylindre, etc., de verre, d'une capacité d'un litre environ, présentant deux ouvertures opposées l'une à l'autre, auxquelles sont soudés des tubes de verre dont l'un présente une longueur de 5 à 6 centimètres et un diamètre de 7 millimètres, tandis que l'autre est long de 18 à 20 centimètres et plus étroit que le premier. Cet appareil est introduit verticalement dans la source d'eau minérale. Aussitôt que l'ouverture supérieure est arrivée au-dessous de la surface de l'eau et que tout l'air atmosphérique a été remplacé par de l'eau, on ferme cette ouverture avec le pouce. L'appareil peut alors être retiré de l'eau sans que cette eau en sorte.

Le volume déterminé de l'eau minérale doit alors être versé dans la dissolution de chlorure de baryum additionnée d'ammoniaque; dans ce but, on verse la quantité du réactif, nécessaire pour opérer la décomposition, dans un flacon large qui est seulement assez élevé pour que le tube étroit du siphon rempli d'eau minérale puisse plonger dans la liqueur à une profondeur de quelques millimètres. En soulevant le pouce de l'ouverture supérieure du siphon, l'eau minérale coule dans le flacon qui renferme la dissolution de chlorure de baryum rendue ammoniacale. On lave le siphon avec de l'eau distillée et on ajoute l'eau de lavage à la liqueur qui se trouve dans le flacon. Le volume de l'eau est déduit par le calcul de la quantité d'eau qui s'est écoulée de l'entonnoir.

On comprend naturellement que cette opération peut être répétée plusieurs fois lorsqu'on se sert de petits vases.

Le flacon qui contient le mélange de l'eau minérale et de la dissolution de chlorure de baryum, est tenu fermé avec soin et préservé ainsi du contact de l'air atmosphérique. Le précipité contient la totalité de l'acide carbonique combinée avec la baryte, ainsi que les substances qui peuvent se séparer de l'eau minérale par l'évaporation sous forme de précipités insolubles. Après avoir maintenu le précipité pendant longtemps en contact avec la liqueur, en ayant soin d'agiter fréquemment et l'avoir laissé se déposer complètement, on en sépare la liqueur surnageante en le versant sur un filtre, et on verse sur le précipité de l'eau chaude, puis on ferme le flacon. Cette opération est répétée plusieurs fois. On porte enfin le précipité sur le filtre et on le lave avec de l'eau chaude jusqu'à ce qu'une petite quantité de l'eau de lavage, additionnée d'acide nitrique, ne trouble plus une dissolution d'argent. Pendant toute cette opération et surtout au commencement, on doit se tenir à l'abri du contact de l'air.

Ces expériences doivent être exécutées à la source même, immédiatement après que l'on a puisé l'eau. Si cela n'est pas possible, on doit recueillir l'eau minérale dans des flacons qui puissent être fermés au moyen de bouchons de liège ou de gutta-percha, au travers desquels passent deux tubes de verre ouverts, de diamètres égaux, dont l'un dépasse la partie supérieure du bouchon de 1 centimètre et demi environ et l'autre de 12 centimètres. Les tubes de verre doivent dépasser la partie inférieure du bouchon; le plus court pénètre hors du bouchon dans le flacon d'une longueur de 6 centimètres et l'autre de 2 centimètres. Lorsqu'un flacon ainsi disposé est plongé au-dessous de la surface de l'eau, l'eau y pénètre par le tube extérieur le plus court et l'air atmosphérique se dégage par le tube le plus long. Lorsqu'on a enlevé l'appareil hors de l'eau, on ferme hermétiquement les deux ouvertures et on peut effectuer le transport du flacon jusqu'au laboratoire dans lequel la précipitation peut être opérée de la manière indiquée.

Le précipité, après avoir été desséché, peut être calciné faiblement et le filtre incinéré à la manière ordinaire. Du poids du précipité, on retranche la quantité des parties constituantes insolubles qui se sont déposées par

l'évaporation d'un volume égal de l'eau minérale et la quantité de sulfate de baryte qui a été formée par l'acide sulfurique contenu dans l'eau minérale. Le reste est du carbonate de baryte dont on déduit la quantité d'acide carbonique.

Ou bien on dessèche le précipité sur un filtre pesé d'avance et on l'introduit sans ce filtre dans un appareil semblable à celui qui est représenté page 1026 et on détermine la quantité de l'acide carbonique. Cette quantité est précisément celle qui est contenue dans l'eau minérale. On détermine le poids de la petite quantité de carbonate de baryte qui adhère au filtre et on en déduit la quantité d'acide carbonique.

Ou bien enfin on détermine dans le précipité l'acide carbonique par méthode volumétrique, en le traitant par de l'acide nitrique normal ou de l'acide chlorhydrique normal de la manière indiquée page 1028.

On peut aussi sursaturer le précipité par l'acide chlorhydrique, évaporer jusqu'à siccité et déterminer dans le résidu, soit par méthode volumétrique, soit par posée (page 1032), le chlore à l'état de chlorure d'argent. De la quantité de chlore, on déduit par le calcul la quantité équivalente d'acide carbonique. Le sulfate de baryte et même le phosphate de baryte contenus dans le précipité n'exercent aucune influence fâcheuse sur ce mode de détermination de l'acide carbonique. En effet, le premier est entièrement insoluble dans l'acide chlorhydrique, tandis que le dernier s'y dissout bien; mais, par l'évaporation jusqu'à siccité, l'acide chlorhydrique est de nouveau séparé de l'acide phosphorique.

Cette séparation n'est cependant pas complète, même lorsqu'on chauffe le résidu jusqu'au rouge. Comme, en outre, la méthode indiquée en premier lieu n'est pas exempte d'erreurs, la seconde et la troisième méritent incontestablement la préférence sur la première; en effet, elles n'exposent pas aussi facilement à commettre des fautes, pourvu que l'on opère avec soin.

La première méthode doit surtout être rejetée lorsque l'eau minérale contient du bicarbonate de chaux, ainsi que cela se présente souvent. Si en effet on précipite cette eau par une dissolution ammoniacale de chlorure de baryum, il se trouve dans le carbonate de baryte du carbonate de chaux, et on ne peut plus déterminer par le calcul la quantité d'acide carbonique, si l'on ne connaît pas exactement la quantité de chaux contenue dans l'eau minérale ou dans le précipité.

On pourrait bien, dans ce cas, employer une dissolution de chlorure de calcium au lieu d'une dissolution de chlorure de baryum. Mais si l'on traite alors par l'acide chlorhydrique ou par l'acide nitrique le précipité qui ne contient qu'une portion du sulfate de chaux, la totalité du sulfate de chaux ne reste pas insoluble, ce qui détermine de graves inexactitudes dans le calcul, à moins que l'on ne détermine la quantité du sulfate de chaux dissous ou non dissous.

Analyse des eaux minérales qui contiennent de petites quantités de carbonates alcalins et terreux, ainsi que de grandes quantités de sels terreux solubles (eaux minérales salines.)

Ces eaux minérales contiennent une quantité moindre d'acide carbonique libre et des autres substances volatiles dont la détermination présente de l'importance. Pour déterminer la pesanteur spécifique de l'eau et pour en mesurer avec exactitude des quantités déterminées, on se sert du même flacon dont il a été question page 1126.

La marche que l'on doit suivre dans l'analyse de ces eaux minérales, peut être semblable à celle que nous avons décrite. Autrefois, après avoir évaporé l'eau minérale, on séparait fréquemment au moyen de l'alcool les sels qui y sont solubles de ceux qui y sont peu solubles ou insolubles; mais cette méthode doit être rejetée. On séparait notamment les sulfates alcalins, le sulfate de chaux et le sulfate de magnésie des chlorures au moyen d'un alcool d'une pesanteur spécifique de 0,833 et les chlorures alcalins du chlorure de calcium et du chlorure de magnésium au moyen d'alcool anhydre. Mais les sulfates alcalins et le sulfate de magnésie ne sont pas complètement insolubles dans un alcool d'une pesanteur spécifique de 0,833 et les chlorures alcalins ne sont pas non plus complètement insolubles dans l'alcool anhydre.

Si l'on veut déterminer la totalité des principes solides, on évapore jusqu'à siccité une quantité déterminée de l'eau minérale, en observant les précautions indiquées page 1127.

Lorsque l'eau contient une quantité considérable de chlorure de magnésium, ce chlorure de magnésium est décomposé en partie avec dégagement d'acide chlorhydrique. Lorsqu'on veut déterminer la quantité des parties constituantes fixes, le résidu de l'évaporation doit être chauffé au contact de l'air à une température rouge sombre jusqu'à ce que les substances organiques soient détruites. Si la quantité de ces matières est considérable, leur destruction est difficile à opérer. Comme la totalité de la magnésie se trouve ordinairement dans l'eau minérale à l'état de chlorure de magnésium, on calcule la quantité de chlorure de magnésium qui correspond à la magnésie restée dans le résidu insoluble et on augmente le poids des parties constituantes fixes de cette quantité. Dans ce cas, toute l'erreur dans la détermination de la magnésie doit se reporter sur le chlore et il n'est pas possible de trouver avec une grande exactitude la quantité des parties constituantes fixes contenues dans l'eau.

Lorsque l'eau minérale contient des sels d'alumine, ces sels perdent aussi une partie de leur acide et deviennent insolubles dans l'eau.

La quantité des parties constituantes fixes peut du reste, suivant *Mohr*, être retrouvée en ajoutant à l'eau, pendant l'évaporation, un poids déterminé de carbonate de soude fondu. En même temps que ce sel se dissout, la chaux et la magnésie se précipitent à l'état de carbonates; l'eau prend

ainsi la composition d'une eau minérale alcaline et peut être analysée par la même méthode. La quantité de carbonate de soude ajoutée doit être suffisante pour décomposer complètement le chlorure de magnésium et le chlorure de calcium. La masse desséchée et calcinée donne, après soustraction du carbonate de soude ajouté, la quantité des parties constituantes fixes de l'eau minérale. On doit tenir compte de ce que, dans la calcination de la masse desséchée, le carbonate de magnésium produit a perdu tout son acide carbonique. Si l'eau saline tient en dissolution des carbonates terreux et du carbonate de protoxyde de fer, l'addition du carbonate de soude ne doit être effectuée qu'après leur séparation, lorsqu'on veut les déterminer séparément. Si l'on n'a pas l'intention d'en tenir compte, on évapore immédiatement le tout jusqu'à siccité après l'addition du carbonate de soude.

Suivant *Liebig*, la quantité des parties constituantes fixes peut être déterminée en ajoutant à l'eau un peu de chlorure d'ammonium, en évaporant avec précaution jusqu'à siccité et en chauffant au rouge la masse évaporée jusqu'à ce qu'elle entre en fusion. La masse fondue est pesée ; l'addition du chlorure d'ammonium empêche la décomposition du chlorure de magnésium par l'évaporation et la calcination. Si l'eau minérale saline ne contient pas de carbonates, ni de sulfates (ce qui du reste n'a en réalité jamais lieu), le poids de la masse calcinée indique immédiatement la quantité des parties constituantes solides contenues dans l'eau. S'il s'y trouvait des carbonates, ces derniers sont transformés en chlorures. On obtient la quantité des chlorures en évaporant presque jusqu'à siccité, en séparant par filtration les carbonates insolubles, en ajoutant du chlorure d'ammonium à la dissolution, en évaporant et en calcinant la masse desséchée. Du poids du résidu, on doit retrancher celui des sulfates qui est obtenu en déduisant par le calcul de la quantité d'acide sulfurique trouvée les quantités du sulfate de soude et du sulfate de chaux lorsque ce dernier s'y trouve. Mais comme, par une simple calcination des sulfates alcalins avec le chlorure d'ammonium, les premiers sont transformés au moins partiellement en chlorures, on n'obtient au moyen du chlorure d'ammonium, relativement à la quantité des parties constituantes fixes, un résultat exact que lorsque, outre le chlorure de magnésium, il n'existe que des chlorures dans l'eau minérale saline.

Il est donc très bon, conformément au procédé de *Tillmann*, d'ajouter un poids déterminé de sulfate de potasse à l'eau minérale qui contient du chlorure de magnésium, d'évaporer et de calciner le résidu. Le chlorure de magnésium se transforme ainsi en sulfate de magnésium qui se combine avec le sulfate de potasse en un sel double ; ce dernier fond par la calcination, mais ne se décompose pas, pendant qu'il se forme du chlorure de potassium. On ne doit donc pas calciner assez fortement pour que ce dernier puisse se volatiliser en partie. En présence des carbonates, les bicarbonates sont transformés en carbonates.

Dans la méthode qui était employée presque généralement autrefois pour

l'analyse des eaux minérales au moyen de l'alcool, on croyait obtenir immédiatement par les résultats obtenus les sels qui étaient réellement contenus dans l'eau minérale et on indiquait les parties constituantes de l'eau comme on les avait trouvées dans les analyses. Tel est le motif pour lequel, dans les différentes analyses d'une seule et même eau, opérée par différents chimistes, les parties constituantes sont indiquées très différemment.

Murray a fait le premier l'observation que souvent, dans les analyses des eaux minérales, les parties constituantes sont indiquées comme combinées dans un rapport tout autre qu'elles ne s'y trouvent réellement. Nous ne savons pas du reste quelles sont les décompositions produites entre deux ou plusieurs sels dont les dissolutions aqueuses, en réagissant l'une sur l'autre, ne donnent pas de précipités insolubles ou peu solubles et ne laissent pas dégager de produits gazeux.

Il est très bon d'indiquer, dans les analyses des eaux minérales, les sels qui se séparent à l'état cristallin par une évaporation lente de l'eau à la température ordinaire ou bien à une température très peu élevée. Le sel qui est le moins soluble, se sépare le premier. Dans les eaux salines, il se dépose à l'état cristallin en été par une évaporation lente, d'abord du sulfate de chaux, puis du chlorure de sodium, enfin du sulfate de magnésie, plus ou moins pur, ou bien mélangé de chlorure de sodium, et le chlorure de magnésium qui est le plus soluble des sels, reste dans l'eau mère. Il ne se produit du sulfate de soude par l'évaporation spontanée de la liqueur que lorsque l'acide sulfurique et la soude sont en excès par rapport à la magnésie et au chlore, et ce sulfate de soude forme alors un sel double avec le sulfate de magnésie. On ne doit donc pas admettre, suivant *Murray*, qu'il existe dans l'eau de mer du sulfate de soude avec le chlorure de calcium et le chlorure de magnésium, puisque ces combinaisons salines se décomposent réciproquement, même dans des dissolutions salines qui ne sont pas très étendues.

Les combinaisons contenues dans les dissolutions salines se modifient partiellement d'une manière remarquable aux différentes températures, ce qui provient de ce que la solubilité des différents sels est variable avec la température. Sous ce rapport, un mélange de chlorure de sodium et de sulfate de magnésie qui se rencontre dans presque toutes les eaux minérales salines, se comporte d'une manière remarquable. Lorsque les deux sels sont dissous dans une quantité d'eau suffisante et lorsque l'eau de la dissolution est évaporée à la température ordinaire, du moins en été, le sulfate de magnésie et le chlorure de sodium se séparent à l'état cristallin, de telle manière que, lorsqu'une grande quantité de chlorure de sodium est combinée avec une petite quantité de sulfate de magnésie, il se sépare d'abord une partie du chlorure de sodium, puis du sulfate de magnésie, tandis qu'il reste encore du chlorure de sodium en dissolution, parce que, à la chaleur de l'été, le sulfate de magnésie n'est que d'une solubilité très peu inférieure à celle du chlorure de sodium. Si la température est abaissée jusqu'à 0 degré ou élevée au-dessus de 50 degrés,

il se sépare dans les deux cas du sulfate de soude et il se forme du chlorure de magnésium, parce que, à la température de la congélation, le sulfate de soude est le plus difficilement soluble des quatre sels (chlorure de sodium, sulfate de magnésie, sulfate de soude et chlorure de magnésium) qui peuvent exister dans la dissolution, et que, à une température supérieure à 50 degrés, ce sel se sépare à l'état anhydre. On a donc raison d'admettre que le sulfate de magnésie et le chlorure de sodium peuvent exister à côté l'un de l'autre. — Dans les analyses de l'eau de mer par la méthode qui était autrefois en usage et qui consistait à évaporer l'eau et à traiter le résidu par l'alcool, quelques chimistes ont indiqué le sulfate de soude comme existant dans l'eau de mer, parce qu'ils avaient trouvé ce sel parmi les sulfates insolubles dans l'alcool, tandis que la plupart des chimistes n'ont pas pu en séparer de l'eau de mer. Le motif en est que l'évaporation a été faite à une température élevée, atteignant même l'ébullition. Les chimistes qui évaporaient l'eau de mer à une température inférieure à 50 degrés, ne pouvaient pas obtenir de sulfate de soude.

On doit en outre tenir compte de ce que les différents sels forment entre eux des combinaisons doubles qui se dissolvent dans l'eau en d'autres rapports que les sels simples et qui ne doivent souvent leur solubilité qu'à la présence d'un excès de l'un des sels : ces combinaisons sont donc décomposées par l'eau pure. Parmi les sels indiqués, on doit ranger le sulfate de chaux qui forme avec les sulfates alcalins des sels doubles qui ne se dissolvent sans se décomposer que dans une dissolution concentrée des derniers.

Si, par l'analyse qualitative d'une eau minérale, ou plutôt d'une eau de puits, on y a reconnu la présence de l'acide nitrique, c'est par la distillation que le dosage de l'acide nitrique est opéré le plus facilement (page 1091).

Analyse des eaux minérales dites *hépatiques*.

Dans les eaux minérales sulfureuses, le soufre qui peut être désigné sous le nom d'hépatique, c'est-à-dire doué de la propriété de dégager une odeur d'hydrogène sulfuré au contact de l'air, peut se trouver à différents états.

Il peut s'y rencontrer sous la forme d'une dissolution d'un sulfure alcalin, de sulfure de sodium dans presque tous les cas ; il peut en outre y exister sous la forme d'une combinaison de sulfure de sodium avec l'hydrogène sulfuré, et enfin sous la forme d'hydrogène sulfuré libre.

La quantité du soufre hépatique est très faible dans tous les cas et s'élève seulement, même dans les eaux qui en contiennent le plus, à une fraction de 1 pour 100. Mais comme l'action médicale de cette eau doit être attribuée seulement à ce soufre hépatique, sa détermination doit être opérée avec une grande exactitude.

Lorsqu'une eau minérale hépatique contient du carbonate alcalin en présence d'une grande quantité d'acide carbonique libre, il peut s'y trouver aussi de l'hydrogène sulfuré libre ; cela peut se présenter même en pré-

sence d'une petite quantité d'acide carbonique libre, lorsque la température de l'eau minérale est élevée. S'il n'en est pas ainsi, le soufre existe, soit à l'état de sulfure de sodium, soit à l'état de sulphydrate de sulfure de sodium. Si l'eau présente une coloration légèrement jaunâtre, le sulfure de sodium peut s'y trouver entièrement ou partiellement à un degré plus élevé de sulfuration, ou bien avoir perdu entièrement ou partiellement son hydrogène sulfuré. L'eau minérale est ordinairement incolore à la source et ne contient alors que du monosulfure de sodium; par le contact prolongé de l'air, il se produit une oxydation partielle de l'hydrogène sulfuré et un degré supérieur de sulfuration. Si le contact de l'air a duré encore plus longtemps, il peut, par une oxydation ultérieure, s'être produit de l'hyposulfite de soude. Il ne se forme pas de sulfite de soude si la quantité des carbonates alcalins est assez considérable, mais la quantité d'acide sulfurique contenue dans l'eau minérale peut s'augmenter par l'oxydation du soufre qui s'est séparé de l'hydrogène sulfuré. Dans tous les cas, on doit tenir compte de la présence de l'hyposulfite, mais non de celle du sulfite de soude.

On peut trouver par différentes méthodes la quantité de soufre hépatique contenue dans l'eau minérale. Le soufre peut être précipité par différentes dissolutions métalliques à l'état de sulfures dans lesquels on détermine la quantité de soufre. On a proposé d'employer dans ce but les dissolutions d'oxyde d'argent, d'oxyde de cuivre, d'oxyde de cadmium, et d'acide arsénieux, et on a cherché à déterminer immédiatement la quantité du soufre par la pesée du précipité après sa dessiccation. Dans presque tous les cas, cela ne convient pas; en effet, lorsque, dans une dissolution de soufre hépatique, ce dernier est précipité par un excès d'une dissolution d'oxyde métallique, le sulfure est précipité, dans un très grand nombre de cas, à l'état de mélange ou de combinaison avec le sel métallique. Beaucoup de sels métalliques ont, en outre, la propriété de se décomposer en présence des hyposulfites alcalins, en donnant naissance à un dépôt de soufre. Cela se présente surtout pour une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique (*ANALYSE QUALITATIVE*, page 477), et, dans une dissolution étendue de bichlorure de cuivre, il peut se précipiter, au bout de quelque temps, du sulfure de cuivre même à la température ordinaire en présence des hyposulfites alcalins. Une dissolution très étendue de nitrate ou de chlorure de cadmium n'agit pas sur les hyposulfites alcalins (mais, dans une dissolution concentrée, il se produit alors du sulfure de cadmium); cette dissolution doit donc être préférée aux autres dissolutions. Mais le réactif le plus convenable pour opérer la précipitation du soufre hépatique est une dissolution de nitrate d'argent, additionnée d'une assez grande quantité d'ammoniaque. Cette dissolution ne précipite que le soufre hépatique dissous à l'état de sulfure d'argent et ne décompose pas l'acide hyposulfureux. Par suite de la présence de l'ammoniaque, toutes les combinaisons de l'argent, autres que le sulfure d'argent, qui ont pu se produire dans l'eau minérale (à l'exception de l'iodure d'argent), sont maintenues

en dissolution, en sorte que le sulfure d'argent précipité est pur et ne contient du soufre libre que lorsque le sulfure de sodium se trouve partiellement dans l'eau à un degré supérieur de sulfuration. Dans tous les cas, on peut déterminer dans le sulfure d'argent obtenu la quantité du métal par la calcination dans un courant d'hydrogène plus facilement que dans les autres sulfures, et, en opérant sur des quantités d'un poids déterminé, déduire par la perte la quantité du soufre (page 273).

On peut en outre déterminer facilement la quantité du soufre hépatique par méthode volumétrique, en décomposant un volume de l'eau minérale par une dissolution d'iode dans l'iodure de potassium, d'une force connue (page 645). Il n'y a aucun inconvénient à ce que, outre les carbonates alcalins, il y ait de l'acide carbonique libre et le résultat n'est pas entaché d'erreur par la présence de ce gaz.

Dans l'analyse de plusieurs eaux minérales hépatiques, on n'a pas obtenu de résultats exacts par la détermination volumétrique du soufre au moyen d'une dissolution d'iode. Cela provient peut-être de ce qu'il y avait dans l'eau minérale, outre le soufre hépatique, de l'hyposulfite alcalin.

On peut trouver dans l'eau minérale la totalité du soufre en le transformant, par l'oxydation au moyen du chlore, en acide sulfurique et en déterminant ce dernier à l'état de sulfate de baryte. On doit alors retrancher la quantité d'acide sulfurique contenue dans l'eau minérale (et la quantité d'acide sulfurique produite par l'oxydation de l'acide hyposulfureux s'il en existait dans l'eau minérale). Il vaut mieux ajouter de l'hydrate de potasse à l'eau minérale et faire passer du chlore, en ayant soin de chauffer.

Pour déterminer dans une eau minérale hépatique la quantité d'hydrogène sulfuré libre, on doit, comme *Rogers* l'a proposé le premier, faire passer à la température ordinaire pendant longtemps et d'une manière continue un courant de gaz hydrogène dans un volume déterminé de cette eau, en ayant soin toutefois d'éviter le contact de l'air [le courant de gaz hydrogène doit être obtenu de préférence au moyen de l'appareil indiqué dans la première partie (ANALYSE QUALITATIVE, page 791) au moyen duquel il peut avec facilité être obtenu complètement pur]. On fait passer le gaz qui se dégage, dans une dissolution ammoniacale de nitrate d'argent dans laquelle le gaz hydrogène sulfuré forme du sulfure d'argent. De la quantité de ce dernier, on déduit la quantité d'hydrogène sulfuré (page 667). En faisant passer du gaz hydrogène dans l'eau minérale, on n'en chasse que l'hydrogène sulfuré libre et non celui qui était combiné avec le sulfure de sodium. (On doit cependant observer que lorsque l'eau minérale ne tient en dissolution, ni oxyde alcalin, ni sulfure alcalin, mais tient en dissolution la chaux à l'état de bicarbonate de chaux et de sulfure de calcium, l'hydrogène sulfuré peut bien en être chassé par le gaz hydrogène.)

Le courant de gaz hydrogène doit passer très lentement et être continué pendant près de quarante-huit heures. On peut cependant accélérer la réaction, en se servant, comme l'a proposé *Simmler*, d'une petite pompe à main, pendant que l'on fait passer le courant d'air.

Lorsque l'hydrogène sulfuré libre est séparé de l'eau minérale (ce qui peut être reconnu à ce qu'il ne se produit plus de sulfure d'argent en faisant passer le gaz hydrogène dans la dissolution d'oxyde d'argent), on ajoute rapidement à l'eau, conformément aux indications de *Simmier*, une dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse ou de protoxyde de fer (on ne doit cependant pas choisir pour cela les sulfates, mais on doit employer les nitrates, les acétates ou les chlorures), et on fait passer de nouveau du gaz hydrogène, après avoir renouvelé la quantité de dissolution ammoniacale d'oxyde d'argent. En même temps qu'il se précipite du sulfure de manganèse ou du sulfure de fer, l'hydrogène sulfuré devient libre et peut être chassé par le courant de gaz hydrogène dans la dissolution d'oxyde d'argent. On doit également éviter ici avec soin le contact de l'air. (On ne doit pas conseiller d'employer un sel de zinc, parce que l'hydrogène sulfuré devenu libre en précipiterait aussi du sulfure de zinc.) On détermine l'hydrogène sulfuré devenu libre par la quantité de sulfure d'argent obtenue; enfin on recueille le sulfure de manganèse ou le sulfure de fer obtenus. On le filtre rapidement et on ne le lave pas; mais on l'oxyde avec le filtre, en observant les précautions indiquées page 629. Après avoir transformé en sulfate de baryte le soufre du précipité, on en déduit le soufre du sulfure alcalin contenu dans l'eau minérale. — On ne doit pas calciner le sulfure de manganèse ou le sulfure de fer précipités de la manière indiquée pages 105 et 134 dans un courant d'hydrogène, et prendre comme base du calcul la quantité de sulfure de fer ou de sulfure de manganèse obtenus. En effet le sulfure de fer ayant été précipité par un excès du sel métallique, le précipité peut contenir une petite quantité de protoxyde, et il peut aussi, d'autre part, contenir plus de soufre qu'il n'en existe dans le monosulfure de manganèse ou dans le monosulfure de fer, lorsque le sulfure alcalin contenait une petite quantité de sulfure à un degré supérieur de sulfuration. Il est donc nécessaire de déterminer le soufre du sulfure précipité à l'état de sulfate de baryte. Cela n'altère pas l'exactitude du résultat lorsque le sulfure de manganèse ou le sulfure de fer ont subi pendant la filtration une oxydation partielle par l'action de l'air; mais il est nécessaire d'omettre tout lavage.

Si l'eau minérale hépatique contient, outre le sulfure alcalin, de l'hyposulfite alcalin, la détermination quantitative des deux sels est facile, en tenant compte de ce qui a été dit page 684 sur leur séparation. On mélange un volume déterminé de l'eau minérale avec un excès de dissolution d'oxyde d'argent qui ait été préalablement additionné d'un fort excès d'ammoniaque. Le soufre hépatique de l'eau minérale est seul précipité ainsi à l'état de sulfure d'argent: dans ce cas, l'acide hyposulfureux ne forme pas de sulfure d'argent. Le sulfure d'argent précipité peut contenir plus de soufre qu'il n'est convenable, lorsque l'eau contenait un degré supérieur de sulfuration du sulfure alcalin. Le soufre doit donc y être oxydé et déterminé à l'état de sulfate de baryte, ou si l'on veut calciner le sulfure dans un courant d'hydrogène pour trouver la quantité de soufre

par la perte, on doit recueillir ce sulfure sur un filtre pesé d'avance (page 632). La première méthode est peut-être la plus convenable, parce qu'il peut se précipiter encore avec le sulfure d'argent, de petites quantités d'autres substances, notamment de l'iodure d'argent et des phosphates terreux. — Dans une autre quantité déterminée de l'eau minérale, on précipite à l'état de sulfure d'argent au moyen d'un excès de dissolution de nitrate d'argent sans addition d'ammoniaque la totalité du soufre hépatique et la moitié du soufre de l'acide hyposulfureux. Il est nécessaire de chauffer le tout après la précipitation (page 682). De la comparaison des deux quantités de soufre obtenue dans les deux expériences, on déduit la quantité de l'acide hyposulfureux.

Lorsqu'on détermine dans une eau hépatique la quantité de l'acide sulfurique, on doit opérer avec précaution. Si on précipite dans l'eau minérale hépatique l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, on en obtient ordinairement plus que la quantité correspondante à l'acide sulfurique contenu dans l'eau minérale. S'il s'est séparé du soufre de l'eau minérale, ce qui vient de ce que l'hydrogène sulfuré s'est partiellement oxydé par l'action de l'air, ce soufre peut, suivant *Fresenius*, être oxydé par l'action ultérieure de l'air et transformé ainsi en acide sulfurique. Il est alors très convenable de précipiter le soufre hépatique au moyen d'une dissolution de nitrate de cadmium ou de chlorure de cadmium; après la séparation du sulfure de cadmium, l'acide sulfurique est précipité par le chlorure de baryum. Une dissolution de cadmium doit être préférée à une dissolution de bichlorure de cuivre, parce que le sulfure de cuivre s'oxyde par la filtration et le lavage.

Si, outre le soufre hépatique, il existe encore de l'hyposulfite alcalin dans l'eau minérale, on obtient également une trop grande quantité d'acide sulfurique dans sa détermination. Si on ajoute à l'eau minérale un peu d'acide chlorhydrique, puis du chlorure de baryum, l'acide hyposulfureux se décompose peu à peu et l'acide sulfureux produit se transforme par oxydation en acide sulfurique; de plus, il se précipite avec le sulfate de baryte, de l'hyposulfite de baryte qui ne peut être séparé qu'avec de très grandes difficultés et incomplètement par des lavages au moyen d'eau chaude.

Le soufre hépatique doit être séparé dans ce cas au moyen d'une dissolution de nitrate d'argent. Après avoir fait chauffer le tout, on recueille sur un filtre pesé d'avance le sulfure d'argent précipité. Si, après avoir séparé l'oxyde d'argent, on précipite l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum, le sulfate de baryte contient aussi la quantité d'acide sulfurique qui s'est produite par la décomposition de l'acide hyposulfureux. La dernière quantité doit être retranchée, si l'on veut obtenir la quantité réelle d'acide sulfurique contenue dans l'eau minérale.

DOSAGE DE L'AMMONIAQUE.

Un mélange gazeux d'hydrogène et de nitrogène est analysé en y introduisant du gaz oxygène et en enflammant le gaz hydrogène au moyen de l'étincelle électrique de manière à le transformer en eau. On opère ici tout à fait de la même manière que pour la détermination d'un mélange de gaz oxygène et de gaz nitrogène au moyen du gaz hydrogène (page 1104).

La combinaison chimique du nitrogène et de l'hydrogène est au contraire analysée d'une tout autre manière.

Dosage de l'ammoniaque à l'état de chlorure d'ammonium et par méthode volumétrique.

Si l'ammoniaque se trouve dans une dissolution à l'état d'ammoniaque pure et si cette dissolution ne contient aucune autre partie constituante, on la sursature légèrement par l'acide chlorhydrique, puis on l'évapore au bain-marie jusqu'à siccité. On doit éviter d'ajouter un excès inutile d'acide chlorhydrique. Le résidu est humecté à plusieurs reprises avec quelques gouttes d'eau afin de chasser plus sûrement tout excès d'acide, et desséché à 100 degrés jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids.

Du poids du chlorure d'ammonium obtenu, on déduit avec exactitude la quantité de l'ammoniaque. Pendant l'évaporation de l'acide libre, il ne se dégage aucune vapeur de chlorure d'ammonium.

Au lieu de peser le chlorure d'ammonium obtenu, on peut, après l'avoir dissous dans l'eau, le déterminer par méthode volumétrique au moyen du nitrate d'argent avec l'aide du chromate de potasse (page 782). Cette méthode donne un résultat exact et permet d'arriver rapidement au but, parce qu'il n'est pas nécessaire, dans ce cas, d'évaporer la dissolution du chlorure d'ammonium (pour pouvoir le peser) dans un petit creuset, ce qui peut déterminer de petites pertes si l'on n'opère pas avec de grandes précautions.

On peut déterminer de cette manière non-seulement l'ammoniaque libre d'une dissolution, mais encore l'ammoniaque des sels ammoniacaux dont les acides peuvent être chassés par l'acide chlorhydrique, et notamment l'ammoniaque du carbonate d'ammoniaque et du sulfure d'ammonium. Si, dans la décomposition de ce dernier, il s'est séparé du soufre, on le sépare par filtration avant d'évaporer. Mais si la quantité d'ammoniaque du chlorure d'ammonium est déduite par méthode volumétrique à l'état de chlorure d'argent, la séparation du soufre par filtration de la liqueur qui passe souvent trouble au travers du filtre, n'est pas nécessaire.

Si une dissolution contient de l'ammoniaque libre ou du carbonate d'ammoniaque, on y détermine très facilement la quantité d'ammoniaque par méthode volumétrique, en général de la même manière que la quantité des oxydes alcalins lorsqu'ils sont combinés avec l'acide carbonique ou lorsqu'ils sont libres (page 1028). On doit seulement observer ici que la déter-

mination du carbonate d'ammoniaque présente une certaine incertitude, parce qu'on ne peut pas chasser l'acide carbonique par l'ébullition avant d'avoir atteint le point de saturation : en effet il pourrait se volatiliser du carbonate d'ammoniaque.

Dosage de l'ammoniaque à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque.

La quantité de l'ammoniaque est déterminée avec une grande certitude, dans les dissolutions de la plupart des sels ammoniacaux, au moyen du chlorure de platine à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque. Mais cette détermination ne peut être opérée que dans les sels dont les acides sont solubles dans l'alcool contenant de l'éther, ainsi que cela se présente dans la plupart des cas. On ajoute à la dissolution aqueuse du sel ammoniacal un excès de dissolution de bichlorure de platine qui doit être pur et ne doit surtout pas contenir de protochlorure de platine (ANALYSE QUALITATIVE, page 802). Ce n'est que dans des dissolutions un peu concentrées que le chloroplatinate d'ammoniaque peu soluble se sépare immédiatement. Lorsque la dissolution est trop étendue, la précipitation n'a lieu souvent qu'au bout d'un temps assez long ou par l'évaporation. On évapore lentement le tout au bain-marie presque jusqu'à siccité; on verse de l'alcool concentré contenant de l'éther sur le résidu de l'évaporation et on lave avec de l'alcool contenant de l'éther le sel qui s'est entièrement séparé. On opère ici tout à fait de la même manière que pour la détermination de la potasse à l'état de chloroplatinate de potasse (page 10).

Du poids du sel recueilli sur un filtre pesé d'avance et desséché à 100 degrés, on peut déduire la quantité d'ammoniaque, et, pour de grandes quantités, il est même bon de conseiller d'opérer ainsi. Pour de très petites quantités, il est plus sûr et plus facile de déduire la quantité d'ammoniaque du sel de la quantité de platine métallique qui est contenue dans la combinaison et qui reste comme résidu après la calcination du sel. La calcination de la combinaison doit du reste être opérée avec précaution. On a indiqué avec détail (page 346) la manière dont cette calcination doit être opérée.

On ne peut cependant pas déterminer l'ammonium dans l'iodure d'ammonium au moyen du bichlorure de platine, pas plus que le potassium au moyen du même réactif (page 10).

Pour déterminer l'ammoniaque pure dans sa dissolution aqueuse au moyen du bichlorure de platine, on sursature la dissolution par l'acide chlorhydrique, en opérant comme il a été décrit.

Si, dans la dissolution, l'ammoniaque est combinée avec l'acide chlorhydrique, la liqueur, filtrée et séparée ainsi de la combinaison, ne contient que l'excès de bichlorure de platine en dissolution dans l'alcool contenant de l'éther. On peut du reste aussi précipiter l'ammoniaque à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque lorsqu'elle existe dans des dissolutions à l'état de combinaison avec l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide

phosphorique et les autres acides solubles; en effet, les combinaisons de l'oxyde de platine avec les acides indiqués paraissent toutes rester entièrement dissoutes dans l'alcool étheré avec l'excès de chlorure de platine.

Lorsque l'ammoniaque doit être précipitée par le bichlorure de platine à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque dans une dissolution qui contient en outre plusieurs sels insolubles dans l'alcool contenant de l'éther, ces sels se précipitent partiellement ou entièrement avec le chloroplatinate d'ammoniaque. Si, après avoir lavé le précipité avec de l'alcool contenant de l'éther, on le calcine de préférence dans une atmosphère de gaz hydrogène, on peut déduire la quantité d'ammoniaque de la quantité de platine métallique ainsi obtenue. Si les substances salines n'ont pas été modifiées par la calcination, on traite le tout par l'eau, et le platine reste insoluble.

Si l'ammoniaque est combinée avec un acide qui ne soit pas bien soluble dans l'alcool, le sel n'est ordinairement soluble, ni dans l'alcool contenant de l'éther, ni même dans l'eau. Cela se présente surtout pour quelques acides métalliques qui forment avec l'ammoniaque des combinaisons insolubles et qui sont souvent eux-mêmes insolubles dans l'eau. On détermine alors la quantité d'ammoniaque contenue dans la combinaison par la perte de poids qu'elle subit par la calcination. Mais souvent, lorsqu'on calcine le sel, il se volatilise avec l'ammoniaque de l'eau dont on indiquera plus loin le mode de détermination.

Cette méthode, qui consiste à précipiter l'ammoniaque à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque et à déduire la quantité d'ammoniaque du poids du platine obtenu par la calcination, donne des résultats très exacts. Mais si l'ammoniaque existe dans une dissolution à l'état de chlorure d'ammonium, de sulfate neutre ou de nitrate d'ammoniaque, il est bien plus simple de déterminer la quantité du sel ammoniacal par l'évaporation au bain-marie. Pendant l'évaporation de la dissolution ammoniacale, il ne se volatilise aucune parcelle, du moins pondérable. Mais si le sel ammoniacal se trouve dans la dissolution en présence d'un excès d'acide, cet excès d'acide ne peut pas alors être séparé de la plupart des sels ammoniacaux et l'ammoniaque doit être précipitée de la manière indiquée à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque.

Il ne convient pas de chasser des sels ammoniacaux neutres par l'action de la chaleur un excès d'acide sulfurique, ni d'acide nitrique. Un excès d'acide chlorhydrique peut seul être chassé du chlorure d'ammonium par l'évaporation au bain-marie, ainsi que nous l'avons déjà indiqué précédemment.

Détermination de l'ammoniaque par voie humide par la décomposition des sels ammoniacaux au moyen des bases fortes.

Lorsqu'on veut déterminer l'ammoniaque par voie humide par la décomposition des sels ammoniacaux au moyen des bases fortes, on doit employer de préférence une dissolution d'hydrate de potasse ou d'hydrate de soude. Un appareil très convenable pour cette expérience est celui qui est représenté dans la figure 49 ci-jointe.

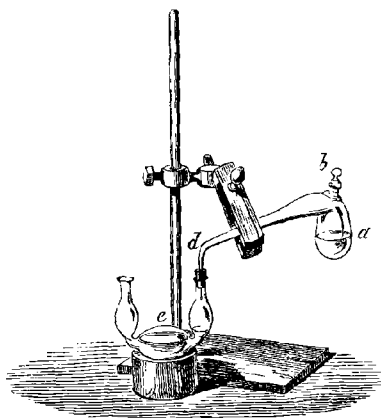


Fig. 49.

On introduit un poids déterminé du sel à analyser, renfermé dans un petit tube de verre, au moyen de la tubulure *b* dans la cornue *a* dans laquelle on a mis une dissolution d'hydrate de potasse ou de soude qui ne soit pas trop étendue; puis on ferme immédiatement la tubulure. Ce mode d'opérer est plus simple que celui qui consiste à introduire un poids déterminé de la matière dans la cornue vide et à fermer la tubulure *b* au moyen d'un bouchon dans lequel est

ajusté un entonnoir par lequel on fait couler la dissolution alcaline et dont le col est hermétiquement fermé au moyen d'un tube de verre muni d'un tampon de gutta-percha. Le col de la cornue est légèrement étiré en *d*, recourbé, et mis en communication avec le récipient *e* qui contient de l'acide chlorhydrique. Si on chauffe la cornue, le sel ammoniacal est rapidement décomposé et l'ammoniaque est complètement absorbée par l'acide chlorhydrique du récipient *e*. On peut alors la déterminer à l'état de chlorure d'ammonium de la manière indiquée, ou bien par méthode volumétrique (page 1153); dans ce dernier cas, il vaut mieux introduire dans le récipient *e* de l'acide sulfurique normal, au lieu d'acide chlorhydrique normal.

Lorsqu'on chauffe la cornue, toute l'ammoniaque passe dans le récipient *e* avec les premières portions de l'eau de la dissolution alcaline. Cette dissolution est préparée avec 1 partie d'hydrate de potasse ou de soude solide et 20 parties d'eau.

Du reste, les combinaisons halogénées de l'ammonium et les sels d'oxyde d'ammonium sont seuls décomposés complètement avec une très grande rapidité par l'ébullition avec la dissolution alcaline. Les combinaisons amidées exigent un temps bien plus long et nécessitent de plus l'emploi d'une dissolution plus concentrée d'hydrate alcalin.

On ne doit pas négliger d'opérer avec précaution en chauffant la disso-

lution alcaline dans la cornue. En effet, la dissolution se boursoufle quelquefois très fortement et peut couler dans le col de la cornue, si l'on n'abaisse pas tout à coup la température. On doit donc conseiller de se servir d'une lampe pour chauffer à feu nu, et non d'un bain de sable.

Lorsque les sels ammoniacaux sont mélangés de substances nitrogénées qui soient décomposées à la température de l'ébullition par une dissolution concentrée d'hydrate alcalin et dégagent alors de l'ammoniaque, on peut, d'après *Schlœsing*, chasser toute l'ammoniaque du sel ammoniacal, même à la température ordinaire, en mélangeant la dissolution avec une quantité suffisante d'une dissolution d'une base alcaline et en maintenant le tout en contact pendant quarante-huit heures. On introduit 25 à 30 centimètres cubes de liqueur à analyser pour 0^{gr},1 à 1 gramme d'ammoniaque, dans un vase large à petits bords, présentant un diamètre d'environ 12 centimètres, et on place le tout sur une assiette remplie de mercure. On introduit dans la liqueur un trépied de verre ; on place sur le trépied une capsule large qui contienne de l'acide sulfurique normal et on recouvre le tout d'une cloche ou seulement d'un grand vase de verre. On soulève ensuite cette cloche d'un côté pour ajouter à la dissolution ammoniacale au moyen d'un siphon à entonnoir une dissolution un peu concentrée d'hydrate alcalin ou du lait de chaux ; on abaisse rapidement la cloche et on la rend plus pesante au moyen d'une plaque de pierre ou de métal, afin qu'elle puisse se tenir dans le mercure. On laisse le tout en contact pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures ; on soulève alors la cloche et on introduit un papier de tournesol rougi. Si le papier de tournesol reste rouge, cela indique que toute l'ammoniaque chassée a été absorbée par l'acide sulfurique : s'il n'en est pas ainsi, on doit abaisser de nouveau la cloche. La quantité d'ammoniaque absorbée est déterminée ensuite dans la dissolution sulfurique par méthode volumétrique.

Il vaut mieux employer une cloche tubulée qui s'ajuste exactement sur une plaque de verre polie. On introduit d'abord sous cette cloche le vase large qui contient l'acide sulfurique normal, et, dans ce dernier, le vase dans lequel se trouve la dissolution du sel ammoniacal et qui doit être disposé sur un trépied de verre. La tubulure de la cloche est munie d'un bouchon par lequel passe un entonnoir à long col étiré en pointe à son extrémité inférieure et fermé hermétiquement au moyen d'une baguette de verre munie d'un tampon de gutta-percha. On laisse couler très lentement, par l'entonnoir, une dissolution concentrée d'hydrate alcalin, en soulevant légèrement la baguette de verre.

On détermine par exemple de cette manière la quantité d'ammoniaque contenue dans un sel ammoniacal qui se trouve dans l'urine et dans les différentes espèces d'engrais dont les mélanges de matières nitrogénées ne sont pas décomposés à la température ordinaire par une base forte.

Dosage de l'ammoniaque par voie sèche par la décomposition des sels ammoniacaux.

On peut, dans les combinaisons salines de l'ammoniaque, du moins dans celles dans lesquelles l'ammoniaque n'est pas décomposée par l'action de la chaleur, déterminer cette base au moyen de la chaux sodée, à l'état d'ammoniaque, en opérant comme pour la détermination de l'azote à l'état d'ammoniaque dans les substances nitrogénées par le même procédé (page 1054). Cependant cette méthode doit être rejetée parce que, dans le mélange de la chaux sodée avec le sel ammoniacal, une certaine quantité d'ammoniaque devient libre, même à la température ordinaire et peut être perdue. On place dans le tube représenté figure 39, page 1055, d'abord une petite couche de chaux sodée, puis le sel ammoniacal, et, en avant de ce sel, une forte couche de chaux sodée ; le tube ainsi disposé est mis immédiatement en communication avec le récipient *c* qui contient de l'acide chlorhydrique. On porte d'abord au rouge la couche antérieure de chaux sodée ; on chauffe ensuite avec précaution la partie postérieure vers la pointe et on fait progresser lentement la chaleur jusqu'à ce que la totalité du tube soit portée au rouge. Si l'on chauffait trop rapidement la place où se trouve le sel ammoniacal, une petite partie de ce sel pourrait se volatiliser sans être décomposée par la couche antérieure de chaux sodée portée au rouge.

Au lieu de chaux sodée, on peut encore employer ici la chaux vive (obtenue par la calcination du marbre de Carrare) et opérer de même. Il ne faut cependant pas l'employer à l'état entièrement anhydre, mais seulement à l'état d'hydrate sec, parce que la présence de l'eau facilite beaucoup la décomposition.

L'expérience a montré qu'aucune trace d'ammoniaque n'est décomposée à la température qui est nécessaire pour opérer la décomposition du sel ammoniacal. On obtient la totalité de l'ammoniaque à l'état de chlorure d'ammonium par l'évaporation de la liqueur du récipient.

Les combinaisons amidées sont décomposées de la même manière que les combinaisons halogénées de l'ammonium et que les combinaisons de l'oxyde d'ammonium. Mais, pour opérer leur décomposition, la chaux sodée peut être remplacée, non par la chaux anhydre, mais par l'hydrate de chaux. Quelques combinaisons amidées, broyées à la température ordinaire avec des bases fortes hydratées, ne laissent pas dégager ainsi de l'ammoniaque, en sorte qu'on peut opérer le mélange de la combinaison avec la chaux sodée, ce qui est toujours convenable ; en effet, les combinaisons amidées sont décomposées plus difficilement que les sels ammoniacaux par les hydrates des bases fortes.

Comme le chlorure de calcium anhydre absorbe rapidement et en grande quantité le gaz ammoniac sec, on a essayé de s'en servir pour opérer la détermination de l'ammoniaque. Après avoir décomposé le sel ammoniacal à analyser par la chaux sodée, par la chaux hydratée ou par la chaux

anhydre, on faisait passer le gaz sur de l'hydrate de potasse fondu, afin de lui enlever son humidité, puis dans un tube préalablement pesé, qui contenait du chlorure de calcium récemment fondu. Ce sel ne retient pas le gaz absorbé, assez fortement pour qu'un courant d'air que l'on y fait passer n'entraîne pas une petite quantité d'ammoniaque. On doit cependant remarquer que les résultats obtenus par cette méthode approchent beaucoup de la vérité.

Dosage de l'eau dans les sels ammoniacaux.

Lorsque les combinaisons haloïdes de l'ammonium et les sels d'oxyde d'ammonium sont décomposés par les bases anhydres, il est excessivement difficile de déterminer en même temps les quantités d'ammoniaque et d'eau produites. On a essayé de décomposer les sels indiqués par de la chaux anhydre dont on avait séparé toute trace d'acide carbonique et d'eau, et on faisait passer ensuite le gaz produit, d'abord dans un tube pesé d'avance qui contenait de l'hydrate de potasse, puis dans de l'acide chlorhydrique comme dans l'appareil représenté page 1055. Mais on obtenait ainsi beaucoup plus d'eau que l'on ne devait en obtenir, ce qui provient surtout de ce que l'hydrate de potasse, en présence d'une grande quantité d'eau, absorbe de l'ammoniaque qu'il ne perd pas entièrement lorsqu'on fait passer un courant d'air sec.

En remplaçant dans ces expériences la chaux anhydre par la magnésie, on a encore obtenu des résultats inexacts. Si, dans cette expérience, on emploie par exemple du chlorure d'ammonium, l'eau sépare, du chlorure de magnésium formé, de l'acide chlorhydrique qui est absorbé dans le tube à potasse, et si l'on emploie du sulfate d'ammoniaque, ce sel est décomposé par l'action de la chaleur, et l'acide sulfureux produit, en passant sur la magnésie portée au rouge, n'est pas entièrement absorbé et se combine avec l'hydrate de potasse du tube à potasse.

Dosage de l'ammoniaque en volume.

Le gaz ammoniac qui se dégage des combinaisons haloïdes de l'ammonium et des sels d'oxyde d'ammonium par l'action des bases anhydres, ne peut pas être déterminé en volume, ou du moins ne peut être déterminé qu'avec une grande difficulté, à cause de la production simultanée d'eau et de la propriété que possède cette eau d'absorber l'ammoniaque avec une grande facilité.

Dosage de l'ammoniaque au moyen du volume de l'azote qu'elle contient.

Si l'on calcine une combinaison ammoniacale avec un excès de bioxyde de cuivre, l'ammoniaque de cette combinaison est complètement transformée en gaz nitrogène dont on mesure le volume et en eau dont on peut mesurer la quantité. La quantité d'ammoniaque de la combinaison peut non-seulement être très bien déterminée ainsi, mais on peut encore juger

de cette manière si, dans la substance, il y avait de l'oxyde d'ammonium, de l'ammonium, de l'ammoniaque ou de l'amide. Pour que cette méthode puisse être appliquée, il faut qu'il n'y ait pas d'eau de cristallisation ou d'eau hygroscopique dans la combinaison, et on doit éviter que, pendant le mélange des matières, il puisse s'introduire de l'humidité. On opère ici conformément à ce qui a été décrit page 1033. Le bioxyde de cuivre est aussi employé, concurremment avec le cuivre métallique, pour éviter la production du bioxyde de nitrogène : du reste, ce dernier se produit dans la décomposition de l'ammoniaque par le bioxyde de cuivre plus rarement que dans la décomposition des autres substances nitrogénées, et surtout de celles qui contiennent en même temps de l'oxygène.

On peut faire dégager la quantité de nitrogène de l'ammoniaque à l'état de gaz et en déterminer le volume en décomposant les sels ammoniacaux en présence des bases fortes par le chlore ou par des dissolutions d'hypochlorites alcalins et d'hypochlorites alcalino-terreux. On peut, pour ces expériences, se servir d'une dissolution de chlorure de chaux ordinaire : toutefois elle ne doit pas être filtrée ; mais elle doit seulement tenir de l'hydrate de chaux en suspension. Suivant *Knop*, une dissolution d'hypochlorite de soude, additionnée de brome, est encore plus active ; on doit employer environ 2 à 3 grammes de brome pour 1 litre de la dissolution qui doit alors contenir une forte proportion d'hydrate de soude. Dans cette dissolution, on introduit un petit tube de verre qui contient un poids déterminé de la dissolution ammoniacale : cette dernière commence à laisser dégager du gaz nitrogène aussitôt qu'elle se trouve en contact avec la dissolution. On peut recueillir le gaz nitrogène et déterminer son volume de différentes manières. *Wähler* a proposé, pour la déterminer dans un but pratique, de mesurer le volume de l'eau qui est déplacée par le gaz dégagé. Cette

détermination peut être opérée dans l'appareil représenté figure 50. Cet appareil est composé d'un flacon qui jauge environ un quart de litre, muni d'un tube présentant une double courbure à angle droit. L'une des branches, un peu plus courte, est fixée hermétiquement au moyen d'un bouchon dans le goulot du flacon et légèrement recourbée à la partie inférieure dans le sens de la partie supérieure du ballon, afin d'éviter autant que possible le dégagement des bulles de gaz. Le tube atteint

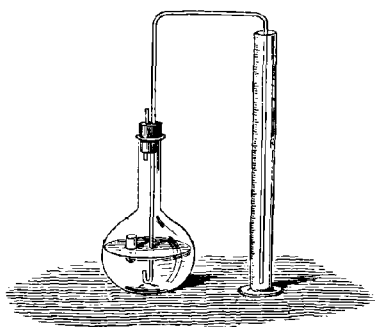


Fig. 50.

presque le fond du flacon. Au travers du bouchon passe encore un second tube très étroit et court : ce second tube sert seulement à donner issue à l'air qui a pénétré pendant l'introduction du bouchon. La seconde branche du tube, un peu plus longue, plonge dans une petite éprouvette

ou dans un tube gradué. Le flacon est à moitié rempli par la dissolution de chlorure de chaux ou d'hypochlorite de soude. On pèse alors la combinaison à analyser dans un petit tube qui doit surnager à la surface du liquide en se tenant dans une position verticale, ce que l'on peut obtenir en mettant dans le tube quelques grains de plomb. Après avoir adapté le bouchon avec les tubes sur l'orifice du ballon et avoir fermé l'orifice du petit tube avec de la cire, on secoue le flacon afin que le petit vase se renverse et tombe au fond. Il s'écoule alors dans l'éprouvette graduée un volume de liquide égal à celui du gaz nitrogène qui se dégage de la combinaison. Lorsque le liquide n'augmente plus dans l'éprouvette graduée, on abaisse l'éprouvette afin de ramener le niveau de la liqueur dans le flacon et dans l'éprouvette à une même hauteur ; on ôte le tampon de cire ; on enlève le bouchon et on laisse le liquide qui se trouve encore dans le tube, s'écouler dans l'éprouvette, puis on en détermine le volume. — *Wæhler* a déterminé de cette manière la quantité de nitrogène contenue dans le guano : on doit observer toutefois que l'on obtient de cette manière à l'état de gaz nitrogène, non-seulement l'ammoniaque contenue dans le guano, mais aussi le nitrogène des substances nitrogénées qui peuvent s'y trouver.

Dosage de l'ammoniaque au moyen de la perte produite par la calcination.

Tous les sels ammoniacaux qui contiennent des acides volatils, peuvent être complètement volatilisés par la calcination et être ainsi séparés des autres sels qui ne sont pas volatils. On se sert très fréquemment de cette méthode pour déterminer la quantité du sel ammoniacal par la perte qu'il subit par la calcination. Quelques sels ammoniacaux se volatilisent sans se décomposer : d'autres se décomposent en se volatilisant. Plusieurs de ces derniers sont transformés par la première action de la chaleur en sels acides dont on accélère la volatilisation en ajoutant, en même temps que le sel, un petit morceau de carbonate d'ammoniaque et en chauffant le tout. S'il se produit ainsi une effervescence trop forte, on place le carbonate d'ammoniaque sur une petite lame de platine et on introduit cette petite lame dans le creuset de platine.

Il est souvent nécessaire, lorsqu'on veut volatiliser les sels ammoniacaux par la calcination, d'opérer avec beaucoup de précaution. Si l'on emploie pour cela une température trop élevée, il peut se volatiliser de petites quantités de sels qui restent complètement dans le creuset lorsqu'on emploie une température un peu plus basse. C'est ce qui se présente notamment lorsqu'on veut séparer par la calcination le chlorure d'ammonium des autres chlorures alcalins. Dans ce cas, on réussit ordinairement très bien à effectuer cette séparation en opérant la calcination du mélange salin au-dessus d'une lampe, non dans un creuset de platine, mais dans un creuset de porcelaine recouvert d'un couvercle de platine, de manière que le chlorure alcalin ne fonde pas, ce qui peut être opéré dans un creuset de porcelaine bien plus facilement que dans un creuset de platine.

La quantité d'oxyde d'ammonium peut être déterminée dans une combinaison ammoniacale par la calcination avec une base énergique à l'état anhydre, si l'acide de la combinaison peut s'unir avec cette base pour former un sel fixe.

On emploie ordinairement comme base la chaux dont on peut séparer toute trace d'acide carbonique et d'eau par la calcination dans un creuset de platine avec l'aide d'un petit chalumeau à gaz. Il n'est pas convenable d'employer l'oxyde de plomb récemment calciné, parce qu'il présente beaucoup de tendance à être légèrement réduit par l'ammoniaque; la calcination ne peut pas non plus être opérée dans un creuset de platine. La magnésie ne doit pas être choisie pour opérer la décomposition par les motifs qui ont été indiqués page 1159.

On mélange exactement dans le creuset de platine les poids déterminés du sel ammoniacal et de la chaux et on les calcine d'abord à une température basse, puis à une température plus élevée. On peut accélérer beaucoup la volatilisation de l'ammoniaque, en humectant le mélange avec une petite quantité d'eau : on doit du reste avoir soin d'opérer alors avec beaucoup de précaution. La calcination doit être soutenue vers la fin au moyen d'un petit chalumeau à gaz, afin de chasser les dernières traces d'eau et l'acide carbonique qui a pu être absorbé pendant la calcination à une température peu élevée.

Lorsque cette expérience est opérée dans une petite cornue, il se présente cet inconvénient que, pour la volatilisation complète de l'eau et de l'ammoniaque, il faut chauffer à une température telle que le verre de la cornue peut facilement se ramollir.

SÉPARATION DE L'OXYDE D'AMMONIUM, DE LA POTASSE ET DES AUTRES OXYDES ALCALINS.

La potasse est précipitée, comme l'ammoniaque, au moyen du chlorure de platine. Après avoir, dans une dissolution, précipité les deux alcalis par le chlorure de platine, on peut donc recueillir le précipité sur un filtre pesé d'avance et le laver de la même manière que celui qui contient du chlorure de potassium seul ou du chlorure d'ammonium seul en combinaison avec le chlorure de platine (pages 10 et 1154). Après avoir déterminé le poids du précipité, on le calcine avec précaution dans un creuset couvert : il reste ainsi, comme résidu, du platine métallique mélangé de chlorure de potassium, tandis qu'il se dégage du chlorure d'ammonium. On peut alors laver complètement le résidu avec de l'eau et déduire du poids du platine métallique calciné les quantités respectives du chloroplatinate de potasse et du chloroplatinate d'ammoniaque qui se trouvaient ensemble dans le précipité. On obtient cependant des résultats plus certains, en enlevant au sel calciné le chlorure de potassium au moyen de l'eau, en déterminant la quantité de ce sel par évaporation, ou bien en précipitant de la dissolution le chlore à l'état de chlorure d'argent et en déduisant de la proportion de chlore la quantité du chlorure de potassium.

Si la potasse et l'ammoniaque ne se trouvent pas dans une dissolution à l'état de chlorures, elles peuvent, dans la plupart des cas, être précipitées ensemble entièrement par le chlorure de platine, pourvu que l'on ait soin d'évaporer ensuite la dissolution au bain-marie presque jusqu'à siccité et de traiter le résidu par l'alcool contenant de l'éther.

Lorsque la potasse et l'ammoniaque sont toutes deux en dissolution dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, elles peuvent encore être déterminées en dosant dans une partie de la dissolution l'ammoniaque par méthode volumétrique, après l'avoir volatilisée au moyen d'une base forte (page 1156). Dans une autre partie de la dissolution qui a été évaporée jusqu'à siccité, la potasse est déterminée à l'état de chlorure de potassium ou de sulfate de potasse, en séparant du résidu de l'évaporation le sel ammoniacal par la calcination (page 7).

Pour séparer l'ammoniaque des bases autres que la potasse, on opère de la même manière que pour la séparation de la potasse et des autres bases (page 15).

Si la potasse et l'ammoniaque se trouvent toutes deux ensemble dans une dissolution qui contient encore d'autres bases alcalines, la séparation ne présente aucune difficulté lorsque les bases sont à l'état de chlorures. On précipite alors simultanément le chlorure de potassium et le chlorure d'ammonium par le chlorure de platine, et, après avoir séparé le platine, on détermine dans la liqueur filtrée les chlorures qui y sont contenus. Lorsque toutes les bases ne sont pas à l'état de chlorures, mais sont à l'état d'oxysels, de sulfates par exemple, on ne peut pas, sans chasser le sel ammoniacal, transformer les sulfates en chlorures de la manière indiquée page 16. On doit dans ce cas, en opérant la précipitation au moyen du chlorure de platine, avoir soin d'ajouter une quantité de ce réactif suffisante pour que, en même temps que la potasse et l'ammoniaque, toutes les autres bases soient également transformées en combinaisons doubles avec le chlorure de platine. On évapore alors au bain-marie presque jusqu'à siccité, et on traite le résidu par l'alcool contenant de l'éther de la manière indiquée. — Si l'on a ajouté une trop petite quantité de chlorure de platine, la portion de sulfate alcalin dissous, de sulfate de soude par exemple, qui n'a pas pu s'unir avec le chlorure de platine sous forme de chlorure, se sépare, en même temps que les chloroplatinates de potasse et d'ammoniaque par l'action de l'alcool éthéré.

DOSAGE DES COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE
ET LE CYANOGENÈ.

La détermination quantitative de ces combinaisons, lorsqu'elles sont en dissolution aqueuse, a déjà été examinée précédemment, pages 780, 815, 824 et 1058.

Si l'on veut séparer le gaz chlorhydrique des autres gaz, on peut se servir d'une boule d'hydrate de potasse, pourvu que le mélange gazeux ne

contienne aucun autre gaz acide. Si, au contraire, ce dernier cas se présente, on peut bien opérer l'analyse complète; mais cette analyse présente toujours quelque difficulté lorsque le volume du gaz chlorhydrique est excessivement grand par rapport à celui des autres gaz.

Si le gaz acide chlorhydrique doit être séparé du gaz acide carbonique, du gaz hydrogène sulfuré ou du gaz acide sulfureux, le mélange doit être desséché au moyen d'une boule d'acide phosphorique. Une pareille boule peut être très facilement préparée en plongeant dans l'acide phosphorique maintenu liquide à une température rouge un fil de platine recourbé plusieurs fois à son extrémité et en agitant la goutte qui y adhère pendant le refroidissement, au milieu de la masse visqueuse qui se refroidit, jusqu'à ce qu'elle ait pris la forme d'une boule et atteint la dimension d'un gros pois.

Après la dessiccation du mélange gazeux, on peut faire absorber le gaz chlorhydrique au moyen d'une boule d'oxyde de bismuth fondu ou au moyen de l'oxyde de zinc que l'on a préalablement humecté pour en former une boule autour de l'extrémité d'un fil de platine et que l'on a calciné ensuite à la lampe. Toutefois on obtient au moyen du premier une absorption un peu trop faible et au moyen du dernier une absorption un peu trop forte. Les résultats sont plus exacts lorsqu'on emploie un sel qui contient de l'eau de cristallisation : le sulfate de magnésie, le borax, mais surtout le sulfate de soude, sont très convenables pour cette absorption. On pelotonne l'extrémité d'un fil de platine et on forme une boule de sel aussi petite que possible, en plongeant à plusieurs reprises le petit peloton de fil de platine dans le sel fondu dans l'eau. S'il n'y a qu'une petite quantité d'acide chlorhydrique, cette méthode donne un résultat précis : si, au contraire, il faut en absorber une grande quantité, il peut arriver que l'eau de cristallisation du sulfate de soude absorbe assez d'acide chlorhydrique pour former, en s'écoulant, un liquide qui rende difficile la détermination du volume par la lecture des divisions de la cloche et dont une petite quantité du gaz acide chlorhydrique puisse s'évaporer avec les vapeurs d'eau. S'il en est ainsi, on doit dessécher de nouveau au moyen d'une boule d'acide phosphorique et recommencer l'absorption au moyen du sulfate de soude, puis dessécher de nouveau au moyen de l'acide phosphorique. Mais il vaut toujours mieux introduire tout de suite dans l'eudiomètre sous forme de boule une quantité de sulfate de soude correspondante à l'acide chlorhydrique dont on veut effectuer l'absorption. — Après avoir séparé le gaz chlorhydrique, on détermine les autres parties constituantes du mélange gazeux (*Bunsen*).

DOSAGE DES COMBINAISONS GAZEUSES DE L'HYDROGÈNE AVEC LE CARBONE ET SÉPARATION DE CES COMBINAISONS ET DES AUTRES GAZ.

On détermine la composition quantitative des combinaisons gazeuses de l'hydrogène avec le carbone en les faisant détoner avec du gaz oxygène, ou bien en les séparant du mélange gazeux au moyen d'un réactif absorbant et en déterminant ainsi leur volume.

L'oxydation au moyen du gaz oxygène peut être opérée, soit en faisant détoner dans l'eudiomètre, soit en faisant passer le gaz sur du bioxyde de cuivre porté au rouge : on obtient ainsi de l'eau et de l'acide carbonique qui peuvent être absorbés au moyen du chlorure de calcium et d'une dissolution concentrée d'hydrate de potasse, de la même manière que dans l'analyse des substances organiques. On peut en déduire le rapport entre le carbone et l'hydrogène, et même la composition centésimale lorsque, outre le carbone et l'hydrogène, le gaz ne contient pas encore d'autres parties constituantes. — Les combinaisons du carbone avec l'hydrogène qui sont solides ou liquides, sont décomposées comme les substances organiques.

Le gaz hydrogène carboné au maximum de carburation (gaz oléfiant), mélangé avec l'oxygène et enflammé dans l'eudiomètre au moyen de l'étincelle électrique, se transforme en eau et en gaz acide carbonique. Un volume de gaz exige, pour être complètement oxydé, un volume triple de gaz oxygène; le volume de gaz acide carbonique qui se produit, est double de celui du gaz acide carbonique employé.

L'explosion qui a lieu dans ce cas, est si forte que la combustion peut être opérée seulement sur de petites quantités de mélange gazeux, et, malgré cela, il se produit souvent une rupture de l'eudiomètre. L'explosion est sans danger, lorsqu'on ajoute au mélange une quantité notable d'un gaz inactif. Suivant *Bunsen*, on doit étendre le gaz d'une quantité d'air atmosphérique assez grande pour qu'il y ait une partie de mélange explosif pour vingt parties de gaz non combustible.

Pour effectuer l'absorption du gaz oléfiant et pour le séparer des autres gaz, *Bunsen* introduit dans l'éprouvette un mélange de parties égales d'acide sulfurique anhydre et d'acide sulfurique fumant ordinaire qui se prend, à la température ordinaire, en une masse cristalline. Pour l'introduire dans l'eudiomètre sous une forme convenable, on en imprègne une boule de coke fixée à l'extrémité d'un fil de platine. Des parties égales de cannel-coal et de coke réduits en poudre fine sont chauffées au moyen d'un feu de charbon jusqu'au rouge intense dans un moule à balles de fer dans lequel se trouve en même temps l'extrémité d'un fil de platine, et la boule encore très creuse et poreuse, ainsi préparée, est plongée à deux ou trois reprises dans une dissolution concentrée de sucre et calcinée dans la flamme d'une lampe à souffler le verre : elle atteint ainsi une grande dureté et une grande compacité. Pendant qu'elle est encore chaude, elle

est plongée dans un vase contenant de l'acide sulfurique et saturée par deux ou trois contacts momentanés avec l'acide : on ne doit cependant pas faire absorber par la boule une trop grande quantité d'acide sulfurique, parce que, sans cela, les parois de l'eudiomètre en seraient trop souillées. On introduit ensuite directement la boule sous le mercure dans l'eudiomètre et on la maintient en contact avec le gaz pendant quelques heures. Le dégagement de gaz acide sulfureux qui part du charbon imprégné d'acide sulfurique et la tension des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, loin d'opérer une diminution, donnent généralement une augmentation de volume et l'on perd ainsi le critérium ordinaire qui indique la fin de l'absorption. Lorsque du reste la boule, après avoir été maintenue pendant plusieurs heures en contact avec le gaz, dégage encore des vapeurs blanches par son contact avec l'air, on peut être sûr que tout le gaz oléfiant est absorbé, et, avec lui, les vapeurs des hydrogènes carbonés solides et liquides qui peuvent s'y trouver.

Avant de passer à la mesure du nouveau volume du mélange gazeux, on doit séparer d'abord les vapeurs d'acide sulfurique anhydre et d'acide sulfureux. On arrive avec facilité à les absorber tous deux en même temps au moyen d'une boule d'hydrate de potasse. Si le mélange gazeux contient encore d'autres gaz absorbables par ce réactif, on doit commencer par les séparer.

Le gaz hydrogène carboné au minimum de carburation (gaz des marais, gaz des mines), mélangé avec le double de son volume de gaz oxygène, est complètement brûlé et transformé ainsi en eau et en gaz acide carbonique dont le volume est égal à celui du gaz hydrogène carboné employé. L'explosion qui se produit par la combustion de son mélange avec le gaz oxygène, n'est pas aussi violente que pour l'autre gaz hydrogène carboné ; mais elle peut toujours être assez dangereuse, et, dans tous les cas, on ne doit opérer la combustion que sur un petit volume de mélange gazeux.

Si les deux espèces de gaz hydrogène carboné sont mélangées, on peut, pour déterminer le volume des gaz mélangés, absorber au moyen de l'acide sulfurique le gaz hydrogène carboné au maximum de carburation, en opérant de la manière indiquée précédemment, puis mélanger le résidu avec un excès de gaz oxygène et opérer la combustion par détonation. Après avoir déterminé le volume du mélange gazeux restant (qui est humide), on fait absorber le gaz acide carbonique au moyen d'une boule d'hydrate de potasse. S'il n'y avait pas d'autre gaz que les gaz indiqués, il ne reste que l'excès de gaz oxygène ajouté qui est complètement absorbé au moyen d'une boule de phosphore ou bien au moyen du pyrogallate de potasse.

Mais les mélanges gazeux qui sont ordinairement à analyser, contiennent, outre les deux espèces d'hydrogène carboné, plusieurs autres gaz dans la composition desquels il entre du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène (gaz acide carbonique ; gaz oxyde de carbone, gaz hydrogène), et parmi lesquels il peut se trouver encore de l'air atmosphérique, et par

conséquent du gaz oxygène et du gaz nitrogène. De tels mélanges gazeux se forment notamment dans la distillation des houilles et des autres substances organiques. Ils contiennent, outre les gaz indiqués, des vapeurs d'hydrogènes carbonés solides et liquides qui peuvent, du reste, être absorbés, comme le gaz élayle, par l'acide sulfurique.

L'analyse de ce mélange gazeux est très difficile. Assurément, si l'on voulait se borner à déterminer la quantité de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de nitrogène que contient le mélange gazeux, on pourrait y arriver facilement. Pour déterminer le volume du mélange gazeux, on peut absorber au moyen de l'hydrate de potasse le gaz acide carbonique et au moyen du protochlorure de cuivre le gaz oxyde de carbone (page 1006) : on fait ensuite détoner avec un excès d'oxygène le gaz qui reste. Le volume disparu est considéré comme de la vapeur d'eau qui s'est condensée et l'acide carbonique produit est séparé au moyen de l'hydrate de potasse. L'oxygène qui reste alors, peut, ou bien être absorbé au moyen du phosphore ou du pyrogallate de potasse, ou bien être brûlé par combustion avec le gaz hydrogène. Le gaz nitrogène reste alors, soit seul, soit mélangé avec le gaz hydrogène en excès. Du volume d'acide carbonique et d'eau obtenus par la combustion du gaz combustible, on peut déduire par le calcul le poids du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène qui y sont contenus. Si l'on retranche du dernier le poids de l'oxygène ajouté qui a été employé, on obtient le poids des parties constituantes du mélange gazeux. Cette détermination est tout à fait la même que celle des parties constituantes dans l'analyse d'une substance organique.

Mais ordinairement, dans une analyse eudiométrique, on désire connaître les gaz qui se trouvaient dans le mélange gazeux et le volume qu'ils représentaient dans ce mélange. Ce dernier postulat ne peut positivement être atteint avec exactitude que lorsqu'on sait avec netteté quels gaz sont contenus dans le mélange.

Il est très convenable de diviser l'analyse du mélange gazeux en deux parties : l'une dans laquelle on opère, au moyen d'un réactif absorbant convenable, la séparation des gaz absorbés ; l'autre qui consiste en une détermination des gaz combustibles par la combustion avec l'oxygène.

Dans les analyses quantitatives, les réactifs absorbants ne doivent pas être employés à l'état de dissolution. Le degré de pouvoir absorbant plus ou moins prononcé que possèdent les dissolutions pour la plupart des gaz, la difficulté de séparer de nouveau les liqueurs après l'accomplissement de l'absorption, en outre la tension des vapeurs de ces liqueurs dont on ne peut pas, dans la plupart des cas, tenir compte avec exactitude, et enfin l'impossibilité dans laquelle on se trouve, de mesurer exactement un volume gazeux sur une liqueur qui présente une grande tendance à adhérer au verre, constituent une si grande quantité de causes d'erreurs inévitables, que l'on doit renoncer à l'emploi des liqueurs dans les expériences où l'on veut atteindre un très grand degré d'exactitude. Nous montrerons cependant plus loin que les réactifs absorbants liquides peuvent

quelquefois donner dans des analyses compliquées des résultats plus certains que l'on ne pourrait en obtenir par la combustion au moyen de l'oxygène.

Bunsen n'emploie comme réactifs absorbants que des liqueurs qui remplissent les deux conditions très essentielles d'occuper un volume aussi petit que possible et de pouvoir être introduites avec facilité dans l'eudiomètre et en être enlevées de même. Ces résultats sont atteints très complètement par de petites boules fixées à un fil. L'hydrate de potasse, le phosphore et le chlorure de calcium sont disposés en boules en les versant à l'état fondu dans un moule à balles de pistolet d'environ 6 millimètres de diamètre intérieur dans lequel pénètre presque jusqu'au milieu l'extrémité d'un fil de clavecin bien poli ou mieux d'un fil de platine. Après le refroidissement, la substance reste fixée au fil. Pour lui donner une forme complètement ronde, on sépare la partie adhérente au moyen d'un couteau, comme pour les balles de plomb.

La séparation des gaz absorbables et la combustion ne peuvent pas bien être opérées dans le même vase. En effet, si nous admettons, par exemple, que l'on doive séparer du gaz acide carbonique et du gaz oxyde de carbone, on ne peut pas éviter qu'il adhère à la paroi intérieure de l'eudiomètre de petites quantités de matière provenant de l'hydrate de potasse introduit. Si l'on voulait déterminer dans le même vase le gaz oxyde de carbone, non par absorption au moyen du protochlorure de cuivre, mais par combustion au moyen du gaz oxygène, une petite partie de l'acide carbonique nouvellement formé serait absorbée par l'hydrate de potasse restant, de telle sorte qu'on ne pourrait plus en tenir compte d'aucune manière.

Bunsen obvie à cet inconvénient en employant un eudiomètre particulier, plus court, d'une longueur de 200 millimètres environ dont l'extrémité inférieure est légèrement courbe. Cet eudiomètre est représenté dans la figure 51. Ce tube, à l'intérieur duquel il n'existe pas de fil de platine fondu, sert à la séparation successive de tous les gaz absorbables, notamment de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, du gaz acide chlorhydrique, du gaz élaye, du gaz oxygène, etc. C'est seulement lorsque ces gaz sont séparés que le résidu qui peut être composé de gaz nitrogène, de gaz hydrogène, de gaz hydrogène carboné au minimum de carburation et d'autres gaz combustibles, est transvasé dans l'eudiomètre approprié à la combustion : on n'a du reste besoin d'employer qu'une portion du résidu.



Fig. 51.

Après avoir rempli le petit tube de mercure et l'avoir humecté avec une goutte d'eau, on y fait pénétrer assez de gaz pour qu'il en remplisse un volume ayant une hauteur de 100 à 130 millimètres.

Avant tout, l'acide carbonique est absorbé au moyen d'une boule d'hydrate de potasse. Tant que la boule se trouve dans l'eudiomètre, l'autre

extrémité du fil ne doit jamais dépasser dans la cuve la surface du mercure, parce qu'il se produirait inmanquablement, le long du fil qui n'est pas mouillé par le mercure, une diffusion de l'air extérieur et du gaz contenu dans l'éprouvette. Lorsque l'absorption est terminée, le gaz qui reste est en même temps desséché par l'hydrate de potasse et déterminé à l'état sec.

La séparation du gaz oxyde de carbone et du gaz élayle peut alors être opérée par les méthodes indiquées précédemment.

La quantité de gaz oxygène contenue dans le mélange gazeux doit ensuite être déterminée. Parmi toutes les méthodes indiquées pour opérer cette détermination, celle qui conduit aux résultats les plus exacts, consiste à opérer la combustion au moyen du gaz hydrogène. Elle ne doit cependant être employée que dans les cas dans lesquels il n'existe surtout, en même temps que l'oxygène, aucun gaz combustible qui doive être ultérieurement déterminé. Si, au contraire, il en est ainsi, c'est-à-dire si le mélange gazeux contient un autre gaz combustible, on doit se servir de boules de phosphore ou de pyrogallate de potasse. Enfin les vapeurs d'acide phosphoreux sont absorbées par une boule de potasse préalablement humectée et le gaz est mesuré à l'état sec.

Lorsque le mélange gazeux peut contenir en même temps de l'acide chlorhydrique, on doit le déterminer d'abord au moyen du sulfate de soude (page 1164).

La composition du gaz restant qui peut être formé de gaz oxyde de carbone (si ce gaz n'a pas été préalablement séparé au moyen du protochlorure de cuivre), de gaz hydrogène carboné au minimum de carburation, de gaz hydrogène et de gaz nitrogène, est déterminée dans le grand eudiomètre par la combustion avec l'oxygène.

On fait passer dans le grand eudiomètre préalablement humecté sur le mercure une quantité suffisante des gaz qui sont restés dans le petit eudiomètre après les absorptions, pour qu'ils occupent au-dessus de la colonne de mercure un volume d'une hauteur de 120 à 150 millimètres.

Ce volume est mesuré exactement, en observant toutes les précautions précédemment indiquées, puis mélangé avec environ le double de son volume de gaz oxygène, et, après avoir été mesuré de nouveau, enflammé au moyen de l'étincelle électrique. Bien que l'explosion soit très violente lorsque le mélange contient une très grande quantité de gaz hydrogène carboné au minimum de carburation, et qu'elle puisse être accompagnée d'une production de chaleur telle qu'il se sublime du mercure dans l'intérieur du tube dont la paroi se recouvre d'un enduit métallique noir, opaque, et que l'on ait besoin de toute la force des deux mains pour tenir l'eudiomètre fixé sur la plaque de caoutchouc, il faut faire remarquer qu'un bon eudiomètre supporte cependant cette forte pression sans se briser.

Après la combustion, on détermine le volume du gaz restant, en ayant soin d'attendre au moins une heure pour lire les divisions, puis on absorbe l'acide carbonique produit par la combustion, au moyen d'une boule d'hydrate de potasse préalablement humectée. Le volume ainsi diminué

est mesuré de nouveau, et, dans le mélange gazeux (sec) qui ne peut plus être formé que de gaz nitrogène et de l'excès de gaz oxygène, on détermine ce dernier par combustion au moyen du gaz hydrogène ou par absorption au moyen du phosphore ou du pyrogallate de potasse.

Par la combustion avec le gaz oxygène, le carbone du gaz oxyde de carbone et du gaz hydrogène carboné est transformé en acide carbonique, l'hydrogène du dernier gaz et l'hydrogène libre qui était contenu dans le mélange gazeux sont transformés en eau. Le gaz hydrogène libre et le gaz oxyde de carbone n'ont besoin que de la moitié de leur volume pour que leur combustion puisse s'effectuer : le gaz hydrogène carboné au minimum de carburation a besoin au contraire du double de son volume pour l'oxydation totale de ses parties constituantes.

Si l'on désigne par m la somme des gaz combustibles, par s le gaz oxygène consommé et par k l'acide carbonique produit ; si en outre on représente par a , b et c les quantités inconnues d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'hydrogène carboné au minimum de carburation, on a :

$$\begin{aligned} a + b + c &= m, \\ \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b + 2c &= s, \\ b + c &= k; \end{aligned}$$

d'où l'on tire :

$$\begin{aligned} a &= m - k, \\ b &= k - \frac{1}{3}(2s - m), \\ c &= \frac{1}{3}(2s - m). \end{aligned}$$

Dans ces déterminations, il peut du reste se produire souvent des erreurs notables. C'est ce qui se présente surtout lorsqu'on ne sait pas positivement si tel gaz ou tel autre existe dans le mélange à analyser. Si une petite quantité seulement de l'acide carbonique qui existe dans le mélange gazeux n'a pas été entièrement absorbée par l'hydrate de potasse dans la première partie de l'analyse, ou si le mélange gazeux contient des vapeurs de combinaisons hydrocarburées volatiles qui sont du reste presque toutes absorbées par l'acide sulfurique comme le gaz élayle, cela constitue des sources notables d'erreurs.

On a déjà observé, page 1167, que les réactifs absorbants liquides ne fournissent pas des résultats très exacts. Mais il est positif que, dans tous les cas, ils donnent des résultats approximatifs : on peut donc, en les employant, s'assurer d'une manière certaine de la présence et même du volume approximatif de certains gaz.

On doit notamment conseiller de s'assurer d'une manière certaine, au moyen des réactifs absorbants, de la présence du gaz hydrogène sur une partie du mélange gazeux que l'on veut analyser par détonation au moyen de l'oxygène, après l'emploi des réactifs absorbants, et qui peut être formé de gaz hydrogène carboné au minimum de carburation, de gaz hydrogène, de gaz nitrogène et de gaz oxyde de carbone lorsque ce dernier n'a pas été préalablement absorbé au moyen du protochlorure de

cuire, et déterminer en même temps le volume, du moins approximativement, lors même que ce serait seulement pour servir de contrôle. Cette détermination peut très bien être effectuée au moyen d'une méthode indiquée par *Poggendorff*, qui a été décrite avec détail dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, page 1012). On obtient ainsi, lorsqu'il y a du gaz oxyde de carbone, un volume de gaz hydrogène un peu plus grand que celui qui est contenu dans le mélange gazeux, parce que le gaz oxyde de carbone se transforme en acide carbonique qui est absorbé partiellement par la liqueur : mais cette transformation du gaz oxyde de carbone s'opère très lentement (ANALYSE QUALITATIVE, page 1013) : il ne se produirait donc aucune diminution de volume si on pouvait employer un liquide qui n'absorbât point d'acide carbonique.

DOSAGE DES COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LE PHOSPHORE.

La composition de l'hydrogène phosphoré gazeux trouvée d'autre part, a été confirmée en le faisant passer sur les combinaisons sulfurées du cuivre, du nickel, du cobalt ou du fer, ou sur les combinaisons chlorurées de ces métaux, que l'on a soin de chauffer modérément. Il se produit ainsi des combinaisons phosphorées des métaux indiqués et il se dégage du gaz hydrogène sulfuré ou du gaz acide chlorhydrique. Les combinaisons sulfurées et chlorurées sont placées dans des tubes à boules et le gaz hydrogène phosphoré en excès doit passer sur ces combinaisons jusqu'à ce qu'on ne puisse plus observer le moindre dégagement de gaz hydrogène sulfuré ou de gaz acide chlorhydrique. Les différentes modifications de gaz hydrogène phosphoré sont desséchées avec soin au moyen du chlorure de calcium : le gaz passe d'abord dans un récipient qui contient du chlorure de calcium, puis dans un tube long de 1^m,3, rempli de morceaux de chlorure de calcium fondu.

Les combinaisons chlorées et sulfurées employées doivent être pesées exactement dans le tube à boules avant l'expérience. Le poids du phosphore obtenu donne exactement sa composition : en effet, il est complètement décomposé et ne contient plus aucune trace de soufre, ni de chlore. Les analyses des phosphures ont confirmé, dans tous les cas, la composition obtenue par le calcul.

Le soufre et le chlore des combinaisons employées s'étaient combinés avec l'hydrogène du gaz hydrogène phosphoré et s'étaient complètement transformés ainsi en gaz hydrogène sulfuré et en gaz acide chlorhydrique et n'avaient formé ultérieurement aucune autre combinaison avec le phosphore ou avec l'hydrogène. En faisant passer dans de l'ammoniaque très étendue le gaz acide chlorhydrique qui se produit dans la décomposition d'un chlorure par l'hydrogène phosphoré gazeux, avec la précaution qu'il ne puisse se dégager à l'état de vapeurs aucune trace du chlorure d'ammonium produit, en sursaturant la dissolution par l'acide nitrique et en précipitant par le nitrate d'argent, on obtient la quantité précise de chlo-

rure d'argent qui correspond à la quantité de chlore du chlorure employé.

Ce mode d'opérer peut être employé, même lorsque le gaz hydrogène phosphoré est mélangé avec une très grande quantité de gaz hydrogène libre, comme cela se présente toujours lorsqu'on le prépare en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution ou un mélange d'un hydrate alcalin, d'un hydrate alcalino-terreux, ou bien en faisant chauffer les hypophosphites (ANALYSE QUALITATIVE, page 512). En effet, la plupart des sulfures, et notamment les sulfures des métaux indiqués, ne sont pas modifiés par le gaz hydrogène libre, même à une température élevée, et les chlorures de ces métaux ne subissent non plus aucune modification par l'action du même gaz à la température employée et en présence d'un excès de gaz hydrogène phosphoré. On obtient toutefois avec plus de certitude la composition du gaz hydrogène phosphoré en employant des sulfures pour opérer la décomposition.

Si l'on veut, dans un mélange de gaz hydrogène phosphoré et de gaz hydrogène, déterminer en même temps la quantité du phosphore et celle de l'hydrogène, on doit, après avoir desséché ce mélange avec soin au moyen du chlorure de calcium, le faire passer d'abord dans un tube qui contient du cuivre métallique très divisé porté à une température rouge. Le phosphore se combine avec le cuivre et l'hydrogène devient libre. Le tube contenant le cuivre métallique est mis en communication avec un second tube contenant du bioxyde de cuivre sec. Si l'on porte également ce tube au rouge, il se produit de l'eau qui est absorbée au moyen d'un tube à chlorure de calcium adapté au tube contenant l'oxyde de cuivre. Le tube contenant le cuivre métallique a été pesé avant l'expérience; son augmentation de poids après l'expérience donne la quantité de phosphore contenue dans le gaz. Mais comme le tube qui a été chauffé au rouge au moyen d'un feu de charbon, pourrait bien ne pas être pesé avec exactitude après l'expérience, on doit le chauffer au moyen de la flamme du gaz dans un appareil conforme à celui qui a été représenté dans la figure 7, page 289. Le tube qui est rempli d'oxyde de cuivre, n'a pas besoin d'être pesé avant l'expérience, ce qui est, au contraire, nécessaire pour le tube à chlorure de calcium avec lequel il est en communication et qui absorbe l'eau.

Après avoir fait passer le gaz hydrogène phosphoré dans les tubes à cuivre et à oxyde de cuivre portés au rouge, on laisse refroidir complètement ces tubes, puis on chasse au moyen du gaz acide carbonique sec toute la vapeur d'eau dans le tube à chlorure de calcium. On déduit par le calcul le gaz hydrogène de la quantité d'eau obtenue.

Le volume du gaz hydrogène contenu dans le gaz hydrogène phosphoré pur peut être trouvé en chauffant sur le mercure un petit morceau de fer ou mieux de cuivre dans un volume exactement déterminé de gaz. On se sert pour cela d'un tube recourbé semblable à celui représenté dans la figure 40, page 1101. Mais on doit avoir soin de chauffer pendant un temps suffisamment long pour qu'il ne se produise plus aucune aug-

mentation de volume. Le métal se combine avec le phosphore du gaz et le gaz hydrogène devenu libre occupe après l'expérience une fois et demie le volume du gaz hydrogène phosphoré employé.

Lorsqu'on connaît le volume du gaz hydrogène qui est mélangé avec le gaz hydrogène phosphoré, on peut, en prenant la pesanteur spécifique, déterminer plus sûrement sa composition. Lorsque, du reste, le gaz hydrogène phosphoré contient du gaz hydrogène libre, on peut en trouver le volume, en le faisant absorber, après la détermination de la pesanteur spécifique du gaz hydrogène phosphoré, par une des dissolutions métalliques qui peuvent le dissoudre complètement, sans agir sur le gaz hydrogène.

Si l'on détermine la pesanteur spécifique du gaz hydrogène phosphoré de la même manière qu'on détermine celles des autres espèces de gaz, on se trouve en présence de difficultés très nombreuses, et de plus cette détermination présente d'assez grands dangers à cause des propriétés explosives du gaz; on doit donc opérer avec les précautions les plus grandes dans toutes les recherches de ce gaz. On peut déterminer son poids spécifique et en même temps le volume du gaz hydrogène libre qui y est mélangé, en le dégageant d'un poids déterminé d'une substance solide ou liquide et en déterminant le volume du gaz obtenu, ainsi que celui du gaz hydrogène qui y est mélangé, et enfin le poids du gaz par la diminution de poids que subit la substance employée dans cette expérience.

Pour les expériences exécutées dans cette direction, les hypophosphites et l'hydrate d'acide phosphoreux avaient été choisis comme les substances dont on dégageait le gaz hydrogène phosphoré. Les premiers laissent dégager par l'action de la chaleur le gaz hydrogène phosphoré à l'état spontanément inflammable, mélangé avec du gaz hydrogène : le dernier donne un gaz pur qui n'est pas spontanément inflammable (pages 521 et 524).

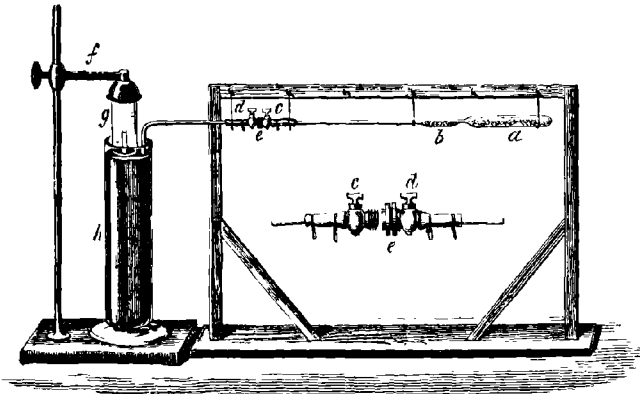


Fig. 52.

Parmi les hypophosphites, on employait surtout l'hypophosphite de chaux. Il était séparé autant que possible de son eau de cristallisation et introduit dans le tube *a*, figure 52, fondu à l'une de ses extrémités.

Immédiatement après la partie du tube occupée par le sel, le verre était effilé et étranglé ainsi fortement, et, dans la partie large *b* qui venait ensuite, étaient placés quelques morceaux de chlorure de calcium fondu, destinés à absorber la très petite quantité d'eau qui se dégagait lorsqu'on chauffait l'hypophosphite de chaux. Au delà du chlorure de calcium, on étranglait de nouveau le tube en l'effilant de telle manière que le diamètre du tube ne s'élevât pas à plus de 2 à 4 millimètres. Ce tube étranglé était coupé à une distance d'environ 80 à 100 centimètres du chlorure de calcium et relié au moyen d'un tube de caoutchouc avec un robinet de laiton *c* ne pesant pas plus de 1 gramme et demi. Le tout pesait environ 50 grammes et contenait assez d'hypophosphite de chaux pour qu'il pût s'en dégager par l'action de la chaleur 3 à 4 litres d'hydrogène phosphoré.

Le robinet de laiton *c* pouvait, au moyen d'un écrou mobile *e*, être mis en communication avec un autre robinet de laiton *d*. L'espace intermédiaire entre les deux robinets devait être aussi petit que possible, de manière à ne pouvoir renfermer qu'une bulle d'air de la grosseur d'un pois. La deuxième douille *d* était reliée au moyen d'un tube de caoutchouc avec un tube de verre qui était recourbé comme dans l'appareil représenté page 1053. Au-dessus de l'ouverture de ce tube dont la courbure était placée dans un grand cylindre à pied rempli de mercure, on disposait une éprouvette graduée *g* dont le contenu était égal à un peu plus de 1200 centimètres cubes.

Les deux robinets *c* et *d*, ainsi que l'écrou mobile *e*, sont représentés à part dans la figure 51, dans des dimensions plus grandes que dans le dessin de l'appareil, ce qui permet d'en apercevoir mieux les détails. Le robinet *c* est fixé au tube qui contient l'hypophosphite de chaux; pour le relier au robinet *d*, on met une petite rondelle de cuir sur l'écrou mobile du robinet *e*.

Lorsqu'on ouvre le robinet *d*, l'éprouvette graduée *g* est poussée par en bas, de sorte qu'il n'y reste que 5 à 10 centimètres cubes d'air atmosphérique. Le robinet est ensuite fermé et mis en communication au moyen d'un tube de caoutchouc avec un appareil à gaz hydrogène : en ouvrant le robinet, l'éprouvette graduée se remplit de gaz hydrogène sec. Après que l'on a enlevé l'appareil à gaz hydrogène et ouvert le robinet, le gaz hydrogène est chassé par l'abaissement de l'éprouvette graduée *g* jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que 5 à 10 centimètres cubes environ. Elle est remplie de nouveau de gaz hydrogène et vidée de nouveau. Lorsque cette opération a été répétée six ou sept fois, on peut admettre que les portions de gaz hydrogène qui restent enfin, sont exemptes d'air atmosphérique.

Le tube *a* qui contient l'hypophosphite de chaux, est chauffé d'abord très légèrement jusqu'à ce que le gaz qui se dégage du robinet *c*, relié avec ce tube, que l'on a préalablement ouvert, s'enflamme spontanément. Ce robinet *c* est alors relié très rapidement au moyen de l'écrou mobile *e* avec le second robinet *d* qui est ouvert : de ce dernier robinet, le

gaz hydrogène phosphoré passe dans l'éprouvette graduée *g*. Lorsque cette éprouvette est presque pleine, on fait refroidir tout l'appareil en maintenant les robinets ouverts.

Lorsque le gaz se trouve dans l'éprouvette *g* à densité égale avec l'air atmosphérique extérieur, on ferme les robinets et on enlève le tube contenant l'hypophosphite de chaux. A l'orifice du robinet *c*, il s'est produit dans tous les cas, par la combustion du gaz hydrogène phosphoré dégagé, de l'acide phosphorique que l'on enlève par le lavage : le robinet de laiton est ensuite desséché avec soin. Le tube *a* est pesé avec le robinet *c*.

Le robinet *d* est ensuite ouvert et l'éprouvette *g* abaissée de manière à chasser de cette dernière le gaz jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que 5 à 10 centimètres cubes. On le mesure; on enlève encore avec soin de l'orifice du robinet *d* tout l'acide phosphorique qui peut y adhérer et on le relie avec le tube *a* contenant l'hypophosphite de chaux.

Le gaz qui se dégage par l'action lente de la chaleur sur l'hypophosphite de chaux et qui est recueilli dans l'éprouvette graduée *g*, est composé de gaz hydrogène phosphoré mélangé avec beaucoup de gaz hydrogène. Par l'action de la chaleur nécessaire pour opérer la décomposition du sel, une partie du gaz hydrogène phosphoré est décomposée en gaz hydrogène et en phosphore. Ce dernier se sublime dans le tube de verre. Jamais la chaleur n'est poussée assez fortement pour que le phosphore arrive en *b* jusqu'aux morceaux de chlorure de calcium. Ordinairement, il se mélange avec les portions antérieures de l'hypophosphite de chaux. C'est donc sans utilité que, au delà du chlorure de calcium, la partie étranglée du tube de verre est d'une longueur de 80 à 100 centimètres, lors même que cette précaution est prise pour éviter qu'il puisse passer avec le gaz dans l'éprouvette une quantité pondérable de phosphore.

Lorsqu'une quantité suffisante de gaz s'est dégagée, on fait refroidir complètement l'appareil en maintenant les robinets ouverts. Le gaz contenu dans l'éprouvette *g* est ramené ensuite à la pression de l'air atmosphérique extérieur : les robinets *d* et *c* sont ouverts : le tube *a* contenant le sel calciné est enlevé, puis pesé. La perte de poids indique le poids du mélange de gaz hydrogène phosphoré et de gaz hydrogène qui a été obtenu.

Le volume du mélange gazeux est mesuré et ce mélange gazeux est mis en contact avec une dissolution étendue de sulfate de cuivre dont on a préalablement séparé par l'ébullition toute trace d'air atmosphérique : cette dissolution absorbe le gaz hydrogène phosphoré. De toutes les dissolutions indiquées dans la première partie de cet ouvrage (ANALYSE QUALITATIVE, pages 515 à 517), la dissolution de sulfate de cuivre convient le mieux, parce qu'elle peut être employée sur le mercure, bien qu'elle décompose le gaz hydrogène phosphoré avec beaucoup plus de difficulté et beaucoup plus de lenteur que presque toutes les autres dissolutions métalliques. Après trente-six heures environ, tout le gaz hydrogène phosphoré est absorbé par cette dissolution et il ne reste plus que du gaz

hydrogène pur. Si on mesure le volume du gaz qui reste, on obtient le volume du gaz hydrogène phosphoré en retranchant le poids du gaz hydrogène de la perte subie par l'hypophosphite de chaux.

Le mélange de gaz hydrogène phosphoré et de gaz hydrogène que l'on a obtenu, est considéré comme entièrement sec : en effet, il a passé sur du chlorure de calcium. Le gaz hydrogène qui reste après l'absorption du gaz hydrogène phosphoré, peut au contraire être considéré comme saturé d'humidité : en effet, il est resté longtemps en contact avec une dissolution de sulfate de cuivre. On mesure en outre la hauteur de la colonne de cette dissolution et on admet qu'elle exerce sur le gaz une pression égale à celle d'une colonne d'eau de la même hauteur. Ces deux hypothèses ne sont pas entièrement exactes; mais les deux erreurs qui sont ainsi produites, s'annulent suffisamment : en effet, bien que la dissolution très étendue de sulfate de cuivre présente, après l'absorption du gaz hydrogène phosphoré, un poids spécifique plus grand que l'eau, les vapeurs de cette dissolution ont, d'un autre côté, une tension plus faible que celle de l'eau.

Comme, par la production du phosphore de cuivre, l'éprouvette graduée est devenue entièrement opaque dans les endroits où le phosphore s'est déposé, il faut la soulever beaucoup pour pouvoir observer exactement les subdivisions du cylindre et pour pouvoir déterminer nettement la limite de démarcation entre la dissolution de sulfate de cuivre et le mercure.

Pour analyser de la même manière le gaz hydrogène phosphoré qui se produit par l'action de la chaleur sur l'acide phosphoreux hydraté, on introduit ce dernier dans une petite cornue de verre vert : en effet, ce dernier n'est pas attaqué aussi facilement que le verre blanc par l'acide phosphorique en fusion. Le gaz qui se dégage, passe par un tube qui contient du chlorure de calcium destiné à l'absorption de l'eau. La petite cornue et le tube à chlorure de calcium doivent être pesés avant et après l'expérience.

Un procédé dangereux qui conduirait seulement à des résultats inexacts, serait celui qui consisterait à brûler le gaz hydrogène phosphoré, comme les autres gaz combustibles, au moyen du gaz oxygène. Si l'on fait passer peu à peu du gaz oxygène dans du gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable, chaque bulle détermine une inflammation; mais, en même temps, il se dépose du phosphore. Si, au contraire, on introduit en une fois des quantités plus considérables d'oxygène dans du gaz hydrogène phosphoré, il peut se produire des explosions très dangereuses. On fait donc mieux de faire passer peu à peu, bulle à bulle, le gaz hydrogène phosphoré dans un excès de gaz oxygène : mais cette méthode est encore dangereuse et ne donne pas des résultats exacts : en effet, malgré l'excès de gaz oxygène, le phosphore n'est pas toujours complètement oxydé et transformé ainsi en acide phosphorique et souvent même il se dépose du phosphore.

Mais si on mélange le gaz hydrogène phosphoré avec le gaz oxygène sur le mercure, il ne s'enflamme pas spontanément lorsque la pression exercée par le mélange gazeux sur le mercure est égale à celle de l'air atmosphérique. Si l'on a mélangé de cette manière le gaz à analyser avec environ 3 parties de gaz oxygène, et si on l'a laissé séjourner quelque temps sur le mercure, on peut faire passer ce mélange bulle à bulle dans du gaz oxygène contenu dans un tube dans lequel le mercure est à un niveau plus élevé qu'extérieurement, sans qu'il s'enflamme spontanément. On peut alors, en chauffant le tube, brûler entièrement une petite quantité du mélange gazeux dans le gaz oxygène sans que cela présente aucun danger. Lorsque cependant on laisse ensuite se refroidir complètement le tout pendant très longtemps, une deuxième quantité du mélange gazeux d'hydrogène phosphoré et d'oxygène introduite dans l'oxygène s'enflamme dans tous les cas spontanément, et, malgré toutes les précautions, il est difficile alors d'éviter la rupture de l'éprouvette.

DOSAGE DES COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LE SOUFRE.

La combinaison gazeuse du soufre avec l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré, est dosée suivant la méthode décrite page 640. (Relativement au dosage volumétrique de l'hydrogène sulfuré, voyez plus loin les additions à la page 418.) Si l'on veut déterminer le volume de ce gaz qui existe dans un mélange gazeux, on peut le faire absorber par différentes substances. L'absorption est effectuée de préférence, comme celle de l'acide carbonique, au moyen d'hydrate de potasse qui est fixé à un fil mince de platine et introduit au travers du mercure dans le mélange gazeux. Plusieurs autres moyens ont du reste été employés pour opérer la séparation de l'hydrogène sulfuré : mais *Bunsen* a trouvé qu'ils ne pouvaient pas être employés dans des analyses exactes. Une balle de coke, imprégnée de sulfate de cuivre, de lactate d'argent, d'émétique ou d'une autre dissolution métallique décomposable par l'hydrogène sulfuré, se recouvre rapidement d'une couche de sulfure qui met presque entièrement obstacle à l'action ultérieure du gaz. Le peroxyde de manganèse ou l'oxyde puce de plomb à l'état sec décomposent bien rapidement et complètement l'hydrogène sulfuré ; mais ces substances présentent, à cause de leur porosité, une telle tendance à absorber les gaz en général que l'on obtient toujours une diminution de volume beaucoup plus considérable que celle qui correspond à l'hydrogène sulfuré. On peut cependant, suivant *Bunsen*, éviter cette erreur de la manière suivante : On réduit par porphyrisation et lévigation du peroxyde de manganèse très pur en une poudre aussi fine et aussi homogène que possible : on l'humecte avec de l'eau distillée de manière à en former une bouillie liquide et on la porte dans un moule à balles légèrement enduit d'huile, dans lequel se trouve un fil de platine recourbé plusieurs fois à son extrémité. Par la dessiccation au bain de sable, qui ne doit pas être trop chaud, on obtient

ainsi, sans aucun autre lien ultérieur, une boule solide de peroxyde de manganèse qui peut être facilement retirée du moule. La boule est humectée à plusieurs reprises au moyen d'une dissolution concentrée d'acide phosphorique sirupeux, en ayant soin de lui conserver encore une consistance suffisante pour qu'elle puisse être portée sans danger au travers du mercure dans l'eudiomètre. Si l'on observe que l'humidité des parois de l'eudiomètre a disparu pendant l'absorption de l'hydrogène sulfuré, on doit cependant encore dessécher tout à fait le gaz au moyen d'une boule d'acide phosphorique, qui est préparée de la manière indiquée page 1164.

Pour séparer l'hydrogène sulfuré de l'acide carbonique, on peut employer une boule de peroxyde de manganèse de ce genre, et, après l'absorption de l'hydrogène sulfuré, faire absorber l'acide carbonique par une boule d'hydrate de potasse. On peut cependant aussi faire absorber les deux gaz par l'hydrate de potasse et doser l'hydrogène sulfuré contenu dans la boule par la méthode indiquée page 645. Cette méthode ne donne pas de résultats précis ; elle doit cependant être employée, surtout lorsqu'on veut déterminer seulement des quantités peu considérables d'hydrogène sulfuré.

L'hydrogène sulfuré peut être séparé, au moyen de l'hydrate de potasse, de tous les gaz qui ne sont pas absorbables par ce réactif comme l'hydrogène, le nitrogène, etc.

L'hydrogène sulfuré est séparé du gaz acide chlorhydrique au moyen du sulfate de soude (page 1164), et, après la séparation de l'acide chlorhydrique, il est absorbé au moyen d'une boule de peroxyde de manganèse.

Pour déterminer le volume du gaz hydrogène contenu dans le gaz hydrogène sulfuré, on chauffe pendant quelque temps un morceau de zinc ou de cuivre dans une cloche recourbée comme celle représentée page 1101 (qui est remplie d'un volume déterminé de gaz hydrogène sulfuré). Il se produit un sulfure et l'hydrogène est mis en liberté. On ne doit pas, pour cette expérience, choisir le potassium, ni le sodium, parce qu'ils se transformeraient en combinaisons des sulfures alcalins avec l'hydrogène sulfuré. Lorsque l'expérience est terminée, on s'assure que la totalité du gaz hydrogène sulfuré a bien été décomposée en introduisant une boule d'hydrate de potasse légèrement humectée. S'il se produit encore une absorption, cela indique que la totalité du gaz hydrogène sulfuré n'avait pas encore été décomposée.

Lorsqu'on veut déterminer en même temps, dans le gaz hydrogène sulfuré, la quantité du soufre et celle de l'hydrogène, on peut faire passer d'abord le gaz hydrogène sulfuré dans un tube contenant du cuivre métallique, puis dans un tube contenant de l'oxyde de cuivre et communiquant avec un tube à chlorure de calcium, qui sont chauffés tous deux jusqu'au rouge. Le cuivre métallique se combine avec le soufre du gaz hydrogène sulfuré et l'oxyde de cuivre forme avec l'hydrogène de ce gaz de l'eau

qui est absorbée par le chlorure de calcium. Le mode d'opérer est du reste le même que pour l'analyse du gaz hydrogène phosphoré (page 1172).

Si le gaz hydrogène sulfuré est mélangé de gaz hydrogène libre, le dernier, en passant sur l'oxyde de cuivre, donne naissance à de l'eau.

Par suite de la solubilité du gaz hydrogène sulfuré dans l'eau, les expériences sur les mélanges gazeux qui en contiennent, doivent être faites sur le mercure; mais il se présente ici un inconvénient, c'est que le gaz hydrogène sulfuré, lorsqu'il séjourne très longtemps sur le mercure, subit une décomposition partielle. Il se produit un peu de sulfure de mercure et du gaz hydrogène libre; mais cela n'apporte aucune modification au volume primitif du gaz.

ANALYSE DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

La connaissance de la composition des substances organiques a acquis, surtout dans ces derniers temps, un grand intérêt scientifique. La méthode de décomposition de ces substances a été portée, principalement par les efforts de *Liebig*, à un grand degré de perfection.

Si les substances organiques sont composées seulement d'hydrogène, de carbone et d'oxygène, l'analyse est toujours opérée en transformant le carbone d'un poids déterminé de la substance organique en acide carbonique et son hydrogène en eau. Après avoir déterminé le poids de ces deux parties constituantes, on calcule l'oxygène par la perte. On doit donc bien s'assurer que, outre ces trois parties constituantes élémentaires, il n'en existe aucune autre dans la substance.

Si les substances organiques contiennent encore en même temps du nitrogène, leur nitrogène n'est pas oxydé en même temps que la substance, mais doit être mesuré sous forme de nitrogène ou transformé en ammoniaque.

Dans les premières analyses exactes de substances organiques qui ont été faites par *Gay-Lussac* et *Thenard*, et par *Berzelius*, le chlorate de potasse était employé pour opérer l'oxydation. *Gay-Lussac* et *Thenard* employaient un appareil bien imaginé pour opérer la combustion sans danger. Mais comme, par leur méthode, on ne peut pas peser directement l'eau produite, il faut en déduire le poids par la perte; la quantité d'hydrogène de la substance ne peut donc pas être déterminée avec une grande exactitude. Ces chimistes ont donc dû même, plus tard, renoncer à employer cet appareil.

Berzelius est le premier qui se soit servi, comme on le fait encore aujourd'hui, de tubes de verre pour tubes à combustion. Il brûlait dans ces tubes les substances organiques, soit seules, soit en combinaison avec une base (ordinairement avec l'oxyde de plomb), d'abord au moyen du chlorate de potasse mélangé avec dix ou douze fois autant de chlorure de sodium, plus tard suivant le procédé de *Gay-Lussac* au moyen de l'oxyde

de cuivre, puis il déterminait le poids de l'eau et de l'acide carbonique produits.

Th. de Saussure employait, au lieu de chlorate de potasse et d'oxyde de cuivre, l'oxygène pour les analyses des substances exemptes de nitrogène. Comme cet oxygène ne change pas de volume en se transformant en gaz acide carbonique, on peut déduire la quantité d'hydrogène du changement de volume après la combustion.

La marche qui est admise aujourd'hui par la plupart des chimistes avec plus ou moins de modifications pour l'analyse élémentaire des substances organiques et qui peut être considérée comme la meilleure, la plus commode et la plus convenable, est celle qui a été indiquée par *Liebig*.

L'analyse est la plus simple lorsque la substance organique est composée seulement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, ou de carbone et d'hydrogène. Les substances organiques sont ou solides ou liquides : elles ne peuvent pas en outre se volatiliser sans se décomposer, ou bien elles se volatilisent avec facilité ou avec difficulté. Si elles sont solides et ne sont pas très volatiles, on emploie pour l'analyse une quantité de 0^{gr},3 à 0^{gr},5. On prend une quantité d'autant plus grande de la substance qu'elle est plus riche en oxygène, et d'autant moins grande qu'elle est plus pauvre en oxygène; si elle est composée seulement de carbone et d'hydrogène, on n'a besoin d'en employer que 0^{gr},2, et souvent même moins lorsqu'elle est très volatile.

Si la substance présente des propriétés acides, on l'emploie à son état de pureté sous forme d'hydrate, ou bien plus fréquemment à l'état de combinaison avec des bases inorganiques, après avoir déterminé dans ces combinaisons la quantité de la base fixe, et par suite celle de la substance organique par les méthodes indiquées pages 221 et 271. On ne se servait presque toujours autrefois, suivant les indications de *Berzelius*, que de la combinaison de la substance organique avec l'oxyde de plomb, et cette combinaison convient très bien dans la plupart des cas pour être soumise à l'analyse : en effet, on peut facilement y déterminer la quantité d'oxyde de plomb. Mais comme l'oxyde de plomb a plus de tendance que la plupart des autres bases inorganiques à se combiner avec les acides, surtout avec les acides organiques, en un grand nombre de proportions, on choisit dans la plupart des cas une autre base forte, spécialement l'oxyde d'argent, qui ne se combine avec les acides qu'en une seule ou en un petit nombre de proportions déterminées pour former des sels et dont les combinaisons salines sont plus faciles à analyser que celles de l'oxyde de plomb. On peut aussi choisir les combinaisons de la plupart des autres bases inorganiques, en rejetant seulement celles des oxydes alcalins fixes et des oxydes alcalino-terreux. En effet, ces combinaisons se transforment par la combustion en carbonates qui, lorsqu'ils sont mélangés avec une grande quantité d'oxyde de cuivre, ne perdent pas ou ne perdent que partiellement leur acide carbonique.

La condition la plus importante est d'employer la substance organique

à l'état de pureté. L'impureté la plus ordinaire qui ne peut être séparée que difficilement des substances organiques pulvérulentes, comme de toutes les poudres en général, est l'eau hygroscopique. On doit dessécher complètement la substance, si l'on ne veut pas l'employer avec une quantité d'eau déterminée. Dans le dernier cas, la substance à analyser ne doit pas contenir d'eau hygroscopique.

Lorsque la substance peut être broyée, on doit l'employer sous forme pulvérulente et à un état de complète siccité : on se sert dans ce but des méthodes dont il a été fait mention page 1103. Dans beaucoup de cas, un bain d'air ou un bain-marie sont suffisants pour séparer toute l'eau, et c'est seulement lorsque la séparation de l'eau présente beaucoup de difficulté que l'on emploie des températures élevées pour opérer la dessiccation qui doit être effectuée de préférence dans le bain d'air de *Bunsen*.

Pour s'assurer que, après la dessiccation, la substance est positivement à un état de complète siccité, on en introduit, lorsque son poids ne se modifie plus, une petite quantité dans un long tube, étroit, complètement sec, et on expose ce tube, au moyen de la flamme d'une petite lampe, à une température telle que la substance ne puisse pas être décomposée. Si l'on n'observe pas ainsi la plus petite condensation d'humidité, on peut être suffisamment sûr de l'entière siccité de la substance. Dans le cas contraire, on doit employer, pour la dessiccation dans le bain d'air de *Bunsen*, une température plus élevée que celle de l'eau bouillante.

Les substances grasses et résineuses, ces dernières même à l'état de poudre fine, n'attirent aucune trace d'humidité : ces substances peuvent donc être pesées avec une exactitude toute spéciale.

La détermination du poids de la substance organique pulvérisée peut être opérée dans un creuset de platine, mince, bien poli, dans lequel la dessiccation complète peut également être effectuée. Si la dessiccation a été opérée au bain d'air, le couvercle doit être fixé sur le creuset, et le creuset ainsi fermé doit être introduit dans le dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique. Mais ordinairement la détermination du poids est opérée dans de petits tubes bouchés que l'on ferme bien au moyen d'un bouchon aussitôt après la dessiccation.

Pour la combustion même, la méthode originaire de *Liebig* consiste à mélanger la substance organique avec une très grande quantité de bioxyde de cuivre, et à porter le mélange au rouge dans un tube à combustion ; l'acide carbonique et l'eau produits par la combustion sont recueillis et pesés.

On choisit comme tube à combustion un tube d'un verre épais, peu fusible, exempt de plomb et bien recuit, qui puisse supporter une température rouge intense sans se fondre, et qui ne se brise pas lorsqu'on le fait chauffer avec précaution et lorsqu'on le fait ensuite refroidir. Dans l'est de l'Allemagne, notamment en Bohême et en Silésie, où on se sert de préférence de verre à base de potasse, on peut obtenir bien plus facile-

ment des verres de cette nature que dans l'ouest de l'Allemagne, en France et en Angleterre, où les verres à base de soude sont seuls employés. L'emploi de verres à base de soude présente de nombreux inconvénients. Leur plus grande fusibilité force ordinairement à envelopper ces tubes d'une feuille mince de clinquant ou de cuivre et à les maintenir dans leur forme au moyen d'un fil de fer que l'on courbe en forme d'anneau autour du tube en deux ou trois places. Mais on se trouve alors dans l'impossibilité d'observer la manière dont se comporte le mélange pendant la calcination.

Un tube *a* de 1 m. $\frac{1}{4}$ à 1 m. $\frac{1}{3}$ de long qui présente un diamètre de 8 à 10 millimètres et dont le verre est épais de 2 à 3 millimètres, est introduit en son milieu dans la flamme d'une lampe d'émailleur afin d'être amené au rouge; il est étiré légèrement, puis recourbé comme dans la figure 53 ci-jointe, et les deux parties sont séparées l'une de l'autre en *b*. On ren-



Fig. 53.

force légèrement dans la flamme les extrémités effilées et on arrondit en *a* et en *c* les arêtes vives des bords. On obtient ainsi deux tubes à combustion dont chacun présente une longueur de 60 à 66 centimètres.

Le tube à combustion est d'abord nettoyé avec soin par procédé mécanique et complètement desséché. La dessiccation peut être opérée rapidement par le procédé que l'on emploie généralement pour chasser l'humidité des cornues, des ballons et des vases. On chauffe le tube à combustion dans la flamme d'une lampe, puis on le retire de cette flamme, et on aspire l'air chaud et humide au moyen d'un tube de verre étroit que l'on introduit dans le tube à combustion. Ce tube est ensuite fermé immédiatement au moyen d'un bon bouchon.

L'oxyde de cuivre au moyen duquel on veut opérer la combustion de la substance organique, doit être employé en poudre fine; il est calciné peu de temps avant l'expérience au moyen d'un feu de charbon dans un creuset de Hesse fermé. Si on le préfère, la calcination de l'oxyde de cuivre peut être opérée peu de temps avant l'expérience dans un ou mieux dans deux creusets de platine au-dessus d'une lampe. Plus la température à laquelle l'oxyde de cuivre a été exposé, est élevée, moins il présente de tendance à attirer l'humidité.

On mélange ordinairement la substance organique à l'état de poudre avec l'oxyde de cuivre encore chaud dans un creuset de porcelaine émaillé ou dans un grand mortier d'agate qui a séjourné pendant quelque temps dans un endroit chaud. On broie d'abord dans le mortier une petite quantité d'oxyde de cuivre qui sert à le nettoyer; cet oxyde de cuivre est

mis de côté et n'est pas employé. On introduit ensuite d'abord dans le mortier une portion de l'oxyde de cuivre avec lequel on veut mélanger la substance organique ; on y ajoute cette substance ; on les mélange bien tous deux en les broyant ; puis on ajoute peu à peu une quantité plus grande d'oxyde de cuivre, en continuant à en ajouter jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la quantité que l'on veut mélanger intimement avec la substance organique.

Le tube à combustion est placé verticalement entre les branches d'un support sous lequel on place une feuille de papier tout ouverte. Dans l'orifice du tube, on introduit un entonnoir dont le col est aussi court et aussi large que possible, tout en s'adaptant bien au tube. Au moyen de l'entonnoir, on verse d'abord du creuset dans le tube à combustion de l'oxyde de cuivre pur, encore chaud, de manière qu'il s'en trouve dans la partie inférieure du tube une couche de 3 à 5 centimètres. Pour éviter que l'oxyde ne tombe dans l'extrémité de la pointe du tube et ne la remplisse entièrement, ce qui pourrait présenter plus tard des inconvénients, on introduit dans le tube, avant de verser l'oxyde de cuivre, une petite quantité de cuivre calciné en lames minces (quelques tournures de cuivre), de manière qu'elle se trouve en avant de l'extrémité. On verse ensuite le mélange de la substance organique et de l'oxyde de cuivre dans le tube au moyen de l'entonnoir, en évitant autant que possible la production de la poussière et on nettoie le mortier avec de l'oxyde de cuivre pur, encore chaud, que l'on verse dans le tube sur le mélange de manière que la couche de cet oxyde de cuivre pur s'élève à environ 4 à 6 centimètres. Moins la substance organique est volatile, plus cette couche d'oxyde de cuivre pur peut être faible ; elle doit au contraire être d'autant plus longue que la substance est plus volatile.

On peut éviter entièrement le mélange de la substance organique avec l'oxyde de cuivre dans le mortier, en mélangeant dans le creuset de platine qui ne doit pas alors être trop petit la substance réduite en poudre et préalablement pesée avec de l'oxyde de cuivre encore chaud et en agitant avec soin le tout au moyen d'une baguette de verre polie. Pour les substances blanches, on peut voir très facilement le moment où le mélange est complet. On y ajoute peu à peu une plus grande quantité d'oxyde de cuivre en continuant de même pour le reste. Après avoir introduit dans le tube à combustion, d'abord de l'oxyde de cuivre (et des tournures de cuivre) de la manière indiquée précédemment, on verse une petite quantité du mélange dans le tube au moyen de l'entonnoir, puis une petite quantité d'oxyde de cuivre pur, puis une nouvelle quantité du mélange ; on ajoute de nouveau de l'oxyde de cuivre à mesure que le contenu du creuset de platine diminue, de manière à verser à la fin dans le tube par l'entonnoir un mélange qui contienne une très grande quantité d'oxyde. On doit du reste conserver dans tous les cas une quantité d'oxyde de cuivre pur assez grande pour qu'elle forme dans le tube une couche de plusieurs centimètres. On nettoie complètement avec cet oxyde de cuivre

le creuset de platine, la cuiller de platine avec laquelle le mélange a été versé dans l'entonnoir, la baguette de verre avec laquelle le mélange a été agité et l'entonnoir. Le tube à combustion ne doit pas être rempli complètement, mais il doit rester à son extrémité un espace vide de 3 centimètres environ. Lorsque, après avoir placé le tube dans une position horizontale, on l'agite et on le secoue légèrement, il doit se former au-dessus du mélange un petit espace vide. Cette précaution ne doit surtout pas être négligée lorsque l'oxyde de cuivre est en poudre très fine, parce que, dans la calcination ultérieure, il pourrait sans cela s'élever de la poussière. Si l'oxyde de cuivre est très compacte, le même inconvénient n'est pas à craindre, lors même que l'on n'observerait pas cette précaution.

Comme l'oxyde de cuivre attire l'humidité plus facilement qu'un grand nombre d'autres oxydes métalliques pulvérulents, il peut, même pendant le mélange des substances, absorber une petite quantité d'eau, de sorte que la détermination ultérieure de l'hydrogène, en partant de l'eau obtenue, pourrait conduire à un résultat inexact. Pour enlever complètement cette humidité au mélange, on place le tube à combustion dans une caisse A de tôle ou de bois (fig. 54) remplie de sable

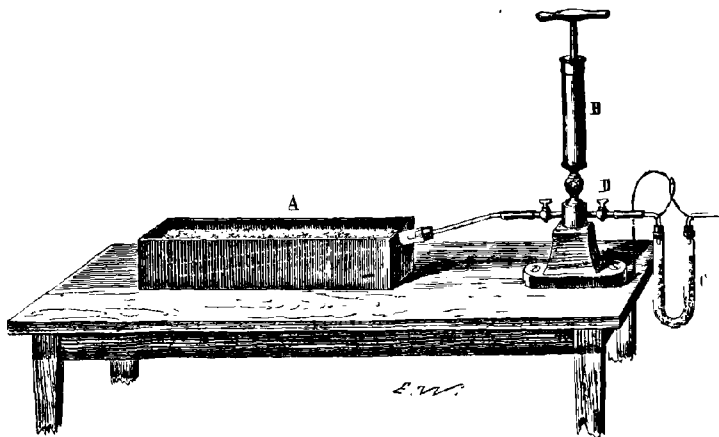


Fig. 54.

chaud et on adapte à ce tube une petite pompe à main B dont le second robinet communique avec un tube droit ou avec un tube C, présentant la forme d'un U, rempli de chlorure de calcium ou de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré. Après avoir enlevé au moyen de la pompe l'air du tube chaud, on ouvre avec précaution le robinet D et on fait pénétrer dans le tube à combustion de l'air atmosphérique qui, ayant passé par le tube C, est complètement sec. Si l'on répète l'extraction et l'introduction de l'air à plusieurs reprises, le mélange de la substance organique avec l'oxyde de cuivre est alors séparé de toute l'humidité qui

a pu être absorbée pendant le mélange des substances. Si l'oxyde de cuivre est en poudre très fine, on doit pomper avec un peu de soin pour éviter toute projection.

Le sable chaud peut avoir la température de 100 degrés, si la substance n'est pas décomposée à cette température. On peut du reste donner au sable une température encore plus élevée si la substance organique peut la supporter, mais si la substance est volatile et donne à 100 degrés des vapeurs notables, cette méthode de dessiccation ne doit pas être employée. On doit alors se servir d'un oxyde de cuivre qui ne soit pas aussi fin, mais qui soit plus compacte et n'absorbe pas l'humidité aussi facilement, ni aussi rapidement, et mélanger les substances aussi rapidement que possible. Un pareil oxyde de cuivre est préparé par la calcination de la tournure de cuivre au contact de l'air.

Après la dessiccation, on fait communiquer rapidement le tube à combustion, au moyen d'un bouchon percé, avec un tube à chlorure de calcium destiné à enlever l'eau produite par la combustion. Ce tube à chlorure de calcium peut présenter différentes formes. Ordinairement on lui donne la forme représentée dans la figure 55. Les deux extrémités sont munies d'un petit tampon de coton destiné à empêcher que, par suite du courant d'air ou de l'inclinaison du tube, de petits morceaux de chlorure de calcium soient entraînés dans les tubes étroits qui sont adaptés au tube à chlorure de calcium. Le bouchon qui ferme le tube à chlorure de calcium, est complètement recouvert de cire à cacheter.



Fig. 55.

Comme il est souvent important de s'assurer de la nature de l'eau produite, le tube à chlorure de calcium représenté dans la figure 56 est encore plus convenable que celui indiqué dans la figure 55. Il présente en même temps l'avantage qu'il peut être employé bien plus souvent que le dernier. L'eau produite par la combustion est recueillie dans l'espace vide et ne se rassemble qu'en très petite quantité dans la partie du tube qui contient le chlorure de calcium. Lorsque l'expérience est terminée et le tube à chlorure de calcium pesé, on place ce dernier pendant quelque temps dans une position verticale; il s'écoule ainsi par l'orifice *a* de l'eau dont on peut rechercher la pureté. Si cette eau n'est pas tout à fait indifférente à l'action des réactifs, si notamment elle présente une réaction acide, cela indique que l'opération n'a pas été conduite avec soin, ou bien que la substance organique employée et peut être aussi l'oxyde de cuivre n'étaient pas complètement purs, mais contenaient une petite quantité d'un acide qui n'avait pas été décomposé par l'oxyde de cuivre.



Fig. 56.

Lorsqu'on emploie le chlorure de calcium, il faut observer une précaution : si le chlorure de calcium a été maintenu pendant quelque temps

en fusion dans un creuset de platine, sans être complètement à l'abri du contact de l'air, une très petite quantité du sel est décomposée par l'humidité atmosphérique, comme cela arrive du reste à la plupart des chlorures, de telle manière qu'il se produit de l'acide chlorhydrique et de la chaux. L'acide chlorhydrique se dégage, mais la chaux fond avec le chlorure de calcium non décomposé. Un chlorure de calcium de cette nature possède la propriété d'absorber une petite quantité d'acide carbonique, en sorte que, dans l'analyse de la substance organique, la quantité d'eau obtenue serait un peu trop grande, tandis que la quantité d'acide carbonique serait trop faible. On évite cet inconvénient en projetant sur le chlorure de calcium pendant sa fusion une petite quantité de chlorure d'ammonium, ou en ajoutant une petite quantité d'acide chlorhydrique, en recouvrant bien le creuset avec son couvercle pendant la fusion et en versant tout de suite le sel fondu pour le faire refroidir.

On fait bien cependant de ne pas faire fondre le chlorure de calcium, mais de l'exposer, après l'avoir humecté avec de l'acide chlorhydrique, à une température à laquelle il n'entre pas encore en fusion, mais perd complètement l'eau et l'acide en excès. Le chlorure de calcium, préparé de cette manière, est poreux et peut être introduit immédiatement dans le tube.

La communication du tube à chlorure de calcium avec le tube à combustion est effectuée au moyen d'un bouchon percé qui doit être de bonne qualité. Le liège peut absorber une petite quantité d'eau qui peut facilement en être chassée au moyen de la flamme d'une petite lampe; on peut du reste recouvrir le bouchon d'une feuille d'étain ou de plomb. Mais il vaut mieux employer un bouchon de gutta-percha vulcanisée.

Le tube à chlorure de calcium est mis en communication avec un appareil contenant une dissolution concentrée d'hydrate de potasse qui est destinée à absorber l'acide carbonique produit. La forme d'appareil la plus convenable et qui, pour cette raison, est la plus généralement employée, est celle qui est connue sous le nom d'appareil à boules de

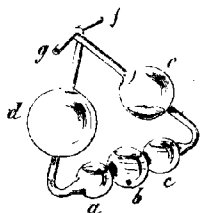


Fig. 87.

Liebig : cet appareil est représenté en petit dans la figure 57. Dans sa grandeur naturelle, il a une hauteur de 12 à 13 centimètres et une largeur de 9 à 10 centimètres; il contient une dissolution concentrée d'hydrate de potasse qui présente une pesanteur spécifique de 1,27 à 1,3; si la dissolution est plus étendue, elle absorbe moins rapidement l'acide carbonique; si elle est plus concentrée, elle bouillonne. Le remplissage de l'appareil s'opère en introduisant l'ouverture *f* dans un vase rempli de dissolution alcaline et en aspirant avec soin (après avoir mis en *g* un bouchon percé ou mieux un tube de caoutchouc qui ne soit pas trop court), jusqu'à ce que les boules *a*, *b*, *c*, soient complètement remplies de dissolution de potasse. L'orifice *f* de l'appareil est nettoyé avec soin d'abord au moyen de bandes

de papier à filtre humectées avec de l'eau, puis au moyen de bandes de papier à filtre bien sec. L'appareil est pesé avant l'expérience. Lorsqu'il est rempli de dissolution de potasse, il ne pèse que 30 à 40 grammes.

La branche qui contient la plus grosse boule *d* est mise en communication au moyen d'un tube de caoutchouc avec le tube à chlorure de calcium, et l'appareil doit être disposé de telle manière que cette branche soit dans une position verticale.

Un autre appareil du même genre, l'appareil à boules de *Geissler*, est représenté dans la figure ci-jointe. Il possède l'avantage de se tenir de lui-même et toujours dans la même position.

On place le tube à combustion sur une grille à analyse qui est ouverte à la partie postérieure; le tube à combustion passe par une échancrure pratiquée dans la paroi antérieure. Inférieurement, la grille est munie d'ouvertures transversales; ces ouvertures ont été formées par le découpage de petites lames de la tôle qui forme la paroi inférieure de la grille. Le tube à combustion est placé sur de petites lames de tôle qui présentent des échancrures, afin que le tube soit assujéti plus solidement. La grille n'est pas dans une situation complètement horizontale, mais elle présente une légère inclinaison de la partie antérieure dans le sens du tube à chlorure de calcium, afin qu'aucune goutte d'eau ne puisse couler en arrière.

Lorsqu'on n'a pas à sa disposition un tube d'un verre très peu fusible, on fait bien de placer le tube à combustion dans une rigole de tôle dans laquelle on a répandu de la magnésie.

L'appareil est disposé comme dans la figure 59 ci-jointe. L'extrémité A

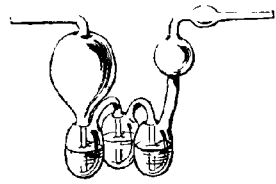


Fig. 58.

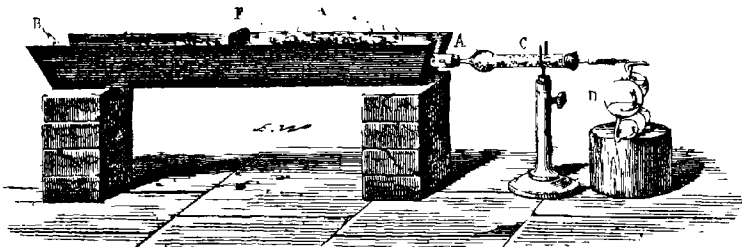


Fig. 59.

du tube à combustion doit dépasser de 1,5 à 2 centimètres l'extrémité du fourneau.

Avant de commencer la combustion, on doit essayer si tous les joints ferment bien. Dans ce but, on adapte à l'appareil à potasse un bouchon percé ou un tube de caoutchouc et on fait sortir avec beaucoup de pré-

caution quelques bulles d'air de l'appareil en aspirant avec la bouche. Lorsque l'aspiration est terminée, la dissolution de potasse monte dans la plus grande boule qui est adaptée au tube à chlorure de calcium. Si le niveau de la dissolution se maintient pendant longtemps le même dans cette boule, cela prouve que tous les joints ferment bien; dans le cas contraire, la dissolution redescend dans la grande boule à son ancien niveau.

Après que l'on s'est assuré que l'appareil ferme complètement, on commence par chauffer avec précaution le tube à combustion, en plaçant sur la grille des charbons rouges de la dimension d'une grosse noix. On porte d'abord au rouge la partie qui se trouve le plus à proximité du tube à chlorure de calcium et qui contient de l'oxyde de cuivre pur, en la couvrant de charbon et en la maintenant au rouge pendant toute la combustion. Pour que la partie du tube qui renferme le mélange de la substance organique ne soit pas chauffée trop rapidement par la chaleur rayonnante des charbons en combustion, on la préserve au moyen d'un petit écran de tôle (fig. 60) que l'on peut avancer ou reculer le long du tube.



Fig. 60.

Cet écran est formé d'un morceau de tôle recourbé qui présente une échancrure dans laquelle passe le tube à combustion.

Lorsqu'on chauffe l'oxyde de cuivre pur, il se dégage des bulles de gaz qui passent au travers de la dissolution de potasse, sans être absorbées : ces bulles sont formées d'air atmosphérique. On chauffe ensuite la partie opposée du tube à combustion à proximité de la pointe recourbée, en B, à l'endroit où se trouve de l'oxyde de cuivre pur et on préserve également au moyen d'un écran le mélange de la substance organique avec l'oxyde de cuivre, qui se trouve à proximité. Ce chauffage préliminaire de la partie postérieure du tube est nécessaire : en effet, lorsque, par l'action ultérieure de la chaleur, il se forme, aux dépens de la substance organique, des produits volatils provenant d'une combustion incomplète, ces produits, lorsque la partie postérieure du tube n'a pas été portée au rouge, se déposent souvent à l'extrémité de la pointe recourbée dont il est ensuite difficile de les chasser.

On doit ensuite soumettre à l'action de la chaleur le mélange de la substance organique avec l'oxyde de cuivre. Plus on fait progresser lentement l'action de la chaleur, plus on est sûr que l'oxydation complète de la substance organique est accomplie. Il se montre bientôt dans la partie vide du tube à chlorure de calcium des vapeurs d'eau qui se condensent en gouttelettes, et il passe des bulles de gaz au travers de la dissolution de potasse de l'appareil à boules. Les bulles de gaz se dégagent bientôt plus rapidement et sont absorbées en partie par la dissolution de potasse. Lorsque le dégagement de gaz devient subitement trop rapide, on éloigne les charbons rouges qui chauffent le mélange de la substance organique avec l'oxyde de cuivre, en les maintenant éloignés pendant un peu de temps ou pendant un temps suffisant pour que le dégagement de gaz devienne plus lent. On doit donc conseiller de placer d'abord sur cette

partie du tube à combustion un gros charbon rouge qui peut être enlevé rapidement si cela est nécessaire.

Au bout de quelque temps, lorsque tout l'air atmosphérique a été expulsé de l'appareil, toutes les bulles sont absorbées par la dissolution de potasse dans la première des trois boules reliées ensemble, en sorte que c'est seulement dans quelques cas et à de longs intervalles qu'il se dégage une bulle d'air de l'appareil. Les parois de la grosse boule qui sont humectées par la dissolution de potasse, se recouvrent souvent bientôt de cristaux de bicarbonate de potasse qui disparaissent de nouveau lorsqu'on les met en contact avec la dissolution de potasse.

On dirige la combustion de manière que, par chaque seconde, il ne se montre pas plus d'une ou de deux bulles de gaz. Si le dégagement de gaz est plus rapide, on doit craindre que, non-seulement une petite quantité d'acide carbonique se dégage sans être absorbée, mais aussi que, la combustion étant trop rapide, le carbone et l'hydrogène de la substance organique ne soient pas complètement oxydés et qu'il se forme des combinaisons volatiles qui ne soient absorbées, ni par le chlorure de calcium, ni par la dissolution de potasse, et dont la présence peut souvent être reconnue nettement à l'odeur.

Lorsque le tube à combustion ne dépasse en A (fig. 59) que de 1,5 à 2 centimètres environ hors du fourneau, cette partie du tube reste assez chaude pour qu'il ne s'y dépose pas d'eau, sans que, cependant, le bouchon soit attaqué par l'action de la chaleur. Si le tube dépasse le fourneau d'une longueur un peu plus grande, il se dépose bien encore un peu d'eau, mais cette eau peut être volatilisée en chauffant avec précaution au moyen de la flamme d'une petite lampe pendant le dégagement de gaz. Le tube mince qui se trouve en avant de la boule vide du tube à chlorure de calcium, doit aussi être chauffé de temps en temps de la même manière afin que toute l'eau produite se rassemble dans la boule.

Lorsque toute la longueur du tube a été portée au rouge sur la grille à analyse, le dégagement de gaz devient peu à peu plus faible et il cesse souvent complètement, lors même que tout le tube est exposé au rouge intense. La dissolution de potasse commence alors à remonter insensiblement et à entrer dans la grande boule. Lorsqu'elle y est arrivée, l'ascension devient plus rapide, ce qui ne présente du reste aucun danger lorsqu'on n'a pas introduit dans l'appareil une quantité de dissolution de potasse plus grande que celle qui a été indiquée et lorsqu'on lui a assigné la position exactement convenable. On enlève alors tous les charbons et on brise l'extrémité postérieure du tube à combustion en B (fig. 59) au moyen d'une petite pince. Aussitôt que cela a été opéré, la dissolution de potasse descend et s'établit dans les boules au même niveau.

On fixe alors à la pointe brisée, en B, au moyen d'un tube de caoutchouc, un tube qui est rempli d'hydrate de potasse, puis, à l'extrémité de l'appareil à potasse D, un tube de caoutchouc par lequel on aspire afin de faire passer lentement dans le tube à combustion de l'air atmosphé-

rique qui, en traversant le tube à potasse, lui laisse son acide carbonique et son eau. Les bulles sont d'abord presque entièrement absorbées par la dissolution de potasse de l'appareil à boules; mais on aspire lentement et avec précaution jusqu'à ce qu'elles passent dans la dissolution sans être aucunement absorbées et ne diminuent plus de grosseur en traversant la liqueur.

On pèse alors l'appareil à boules et le tube à chlorure de calcium. L'augmentation de poids de ces deux appareils donne les quantités d'acide carbonique et d'eau produites par la combustion. On en déduit les quantités de carbone et d'hydrogène qui étaient contenues dans la substance. Si la substance organique à analyser était formée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, on obtient la quantité de ce dernier par la perte.

On n'a pas encore réussi à trouver directement la quantité d'oxygène avec exactitude et avec facilité : en effet, l'oxygène doit toujours être employé pour oxyder les autres parties constituantes. Cette circonstance est fâcheuse ; en effet, toutes les fautes qui peuvent être commises dans l'analyse, rendent la détermination de l'oxygène inexacte. On doit en outre s'assurer préalablement que la substance organique ne contient que ces trois éléments. Si elle contenait en outre du soufre, du chlore ou d'autres substances dont la présence aurait pu être entièrement négligée dans une analyse qualitative, ces substances sont comprises dans la perte avec l'oxygène de la substance. Tel est le motif pour lequel on admettait une grande quantité d'oxygène dans des substances organiques qui contiennent notamment une quantité considérable de soufre dont on ne supposait cependant pas la présence.

Il n'est pas nécessaire de s'assurer par une analyse qualitative de la présence ou de l'absence de l'oxygène, ce qui est du reste difficile. Le résultat de l'analyse quantitative l'indique avec certitude.

L'oxyde de cuivre contenu dans le tube à combustion a été partiellement transformé en cuivre métallique qui se distingue facilement, par sa couleur, de l'oxyde non décomposé. Ce dernier peut être employé pour de nouvelles combustions.

Le procédé qui vient d'être décrit avec détail, est essentiellement le procédé indiqué primitivement par *Liebig* il y a trente ans. Il permet d'obtenir dans la plupart des cas des résultats très exacts. Il présente l'avantage d'être de tous les procédés indiqués, celui dont l'exécution est la plus facile et la plus commode. Si l'on ne compte pas le temps nécessaire pour la pesée du tube à chlorure de calcium et de l'appareil à potasse avant et après l'expérience, ni le temps nécessaire pour disposer l'appareil, la combustion même n'exige qu'environ une heure ou une heure et demie.

Par la suite, on a apporté des modifications plus ou moins importantes au procédé de *Liebig*. Plusieurs d'entre elles ne sont pas convenables; mais d'autres peuvent être considérées comme avantageuses. Il ne doit être question ici que de ces dernières.

Le procédé de *Bunsen* se distingue de celui de *Liebig*, en ce qu'on introduit l'oxyde de cuivre dans le vase pour le conserver pendant qu'il est encore chaud, et en ce qu'on le mélange avec la substance organique d'une manière différente. Un avantage essentiel de ce mode d'opérer consiste à rendre entièrement inutile l'emploi si long et si difficile de la pompe à air pour opérer la dessiccation et à exiger pour l'analyse un temps beaucoup plus court.

Pour laisser refroidir l'oxyde de cuivre calciné sans qu'il attire l'humidité de l'air, *Bunsen* se sert d'un tube d'un verre épais, bien recuit, long de 50 centimètres et large de 3 centimètres, qui soit fondu à l'une de ses extrémités, étiré à l'autre extrémité, et suffisamment étranglé pour que son orifice ne présente plus qu'une largeur de 9 millimètres. Avec ce tube nettoyé avec soin et bien desséché, on puise l'oxyde de cuivre récemment calciné, encore chaud, dans le creuset même, en le prenant inférieurement avec un drap au moyen de l'une des mains et en enfonçant son extrémité ouverte par secousse dans l'oxyde de cuivre au moyen d'un mouvement rapide et en même temps circulaire : le creuset doit être maintenu dans une position très inclinée, presque horizontale, au moyen d'une pince tenue par l'autre main, et, après chaque deuxième ou troisième introduction de matière dans le tube, le tube doit être penché un peu en arrière, afin que l'oxyde qui est entré dans le tube, tombe au fond, jusqu'à ce qu'il en soit entièrement rempli. Avec un peu d'habitude, on n'a besoin que de quelques minutes. L'orifice est ensuite bouché avec un petit bouchon qui ferme bien, et l'oxyde de cuivre, refroidi peu à peu, préservé ainsi contre l'humidité, peut être conservé jusqu'à ce que l'on s'en serve.

L'opération devient bien plus facile et exige beaucoup moins de temps lorsqu'on puise simultanément dans le tube plein une quantité d'oxyde de cuivre suffisante pour deux ou trois analyses. Si le bouchon ferme bien, le contenu du tube peut encore être employé au bout de plusieurs jours, lors même qu'une partie de cet oxyde a déjà été employée et que le tube a été ouvert à plusieurs reprises.

Pour peser la substance organique pulvérulente à analyser, *Bunsen* emploie un petit tube à parois minces, bouché à l'une de ses extrémités, long de 30 à 33 centimètres, d'un diamètre intérieur égal à environ 6 millimètres. On y introduit de la manière indiquée précédemment pour l'oxyde de cuivre une quantité de la substance organique à analyser suffisante pour plusieurs analyses : avec un peu d'habitude, cela exige à peine une demi-minute. Le petit tube doit non-seulement être complètement sec à l'intérieur ; mais il doit encore avoir des parois bien polies, afin que la poudre fine y adhère aussi peu que possible. Lorsque le tube est rempli, on le ferme tout de suite et on le nettoie avec soin extérieurement.

Pour remplir le tube à combustion qui est étiré en pointe à la partie postérieure et qui a été préalablement desséché et nettoyé avec de l'oxyde

de cuivre, on opère de la manière suivante : On introduit d'abord dans la partie postérieure du tube une couche d'oxyde de cuivre, longue de 8 à 11 centimètres, en plaçant, sur l'orifice du tube à combustion, le tube rempli d'oxyde de cuivre, tous deux opposés l'un à l'autre, et en les rapprochant et les séparant à plusieurs reprises. Cette manipulation exige quelque précaution, parce que la partie effilée du tube peut facilement se briser lorsque, en approchant et en retirant le tube, on ne le tient pas dans une direction tout à fait identique avec celle du tube à combustion.

Peu de temps auparavant, le petit tube contenant la substance organique, dont le poids s'élève en général seulement à un petit nombre de grammes, est pesé avec le bouchon. Après que l'on en a retiré le bouchon avec précaution de manière qu'il ne se perde aucune parcelle de poussière, on l'introduit par l'extrémité ouverte, aussi profondément que possible, dans le tube à combustion et on en verse, en tenant les deux tubes légèrement penchés vers le bas, la quantité de matière nécessaire à l'analyse, en le tournant dans un sens quelconque. On met ensuite de nouveau le tube à combustion dans une position horizontale, de manière que le petit tube prenne ainsi une position légèrement inclinée, c'est-à-dire soit tourné en bas vers l'extrémité fermée. Lorsqu'on l'enlève alors lentement en continuant à tourner, les parcelles pulvérulentes qui se trouvent au bord de l'orifice tombent de nouveau au fond : du moins la place qui entoure le bouchon, devient libre. On ferme immédiatement de nouveau le petit tube et on le pèse, en maintenant également le tube à combustion fermé au moyen d'un bouchon. La diminution de poids indique la quantité de substance versée qui sera soumise à la combustion.

On verse alors du tube à oxyde de cuivre dans le tube à combustion une quantité d'oxyde de cuivre égale à la précédente et on fait couler en même temps les parcelles de la substance précédemment introduite qui adhèrent encore aux parois, de manière qu'il se trouve à la partie postérieure une couche d'oxyde de cuivre, longue de 22 centimètres environ, au milieu de laquelle la substance se trouve placée.

Le mélange est effectué au moyen d'un fil de fer ou de laiton (fig. 61), bien poli, disposé en forme de tire-bouchon à une seule torsion dont l'extrémité est pointue : on imprime à cette sorte de vrille un mouvement de rotation et de va-et-vient d'avant en arrière. Le mélange est accompli en quelques minutes, et, pour les substances pulvérulentes qui ne s'agglomèrent pas, il est si complet, qu'on ne peut plus distinguer à l'œil les plus petites parcelles de la matière.

Le reste de l'analyse ne se distingue en rien de la méthode ordinaire que nous avons décrite précédemment avec détail.

Lorsqu'on veut analyser par les méthodes indiquées les substances organiques qui sont très riches en carbone, qui ne peuvent être pulvérisées qu'avec difficulté et qui ne peuvent pas être mélangées complète-



Fig. 61.

ment avec l'oxyde de cuivre, il se produit ordinairement une perte assez considérable de carbone. Lorsque, notamment, des parcelles considérables de la substance sont enveloppées d'une quantité d'oxyde de cuivre assez grande seulement pour qu'il ne puisse pas s'opérer par la calcination une combustion complète, le charbon reste entouré de cuivre métallique. Même lorsque des substances organiques volatiles, très riches en carbone, sont analysées de la manière indiquée, les vapeurs de ces substances peuvent souvent, en passant sur une couche de cuivre métallique réduit porté au rouge, laisser déposer du charbon qui ne peut plus être brûlé à cause du manque d'oxygène. Dans la combustion de ces substances, le dégagement de gaz ne cesse souvent pas pour ainsi dire : il se ralentit seulement peu à peu. Il peut souvent ainsi se produire une perte de 3 à 5 pour 100 de charbon.

Pour l'analyse de ces substances organiques, *Liebig* a proposé d'abord d'employer, au lieu d'oxyde de cuivre, du chromate de plomb dont on mélange avec la substance organique à analyser un volume qui soit égal à un peu plus de la moitié de celui de l'oxyde de cuivre que l'on aurait employé.

Mais lorsqu'on emploie le chromate de plomb, il est nécessaire de chauffer très fortement vers la fin de l'analyse : il se dégage ainsi du gaz oxygène qui opère la combustion complète du reste du carbone. Si, pour cette expérience, on n'a pas employé un tube à combustion d'un verre très peu fusible, il peut se courber et se fondre par l'action de la chaleur intense qui est nécessaire. On peut éviter cet inconvénient en enveloppant le tube d'une lame mince de cuivre, de la manière indiquée page 1182. Il est bon également de placer le tube à combustion dans une rigole de tôle dans laquelle une petite quantité de magnésie a été étendue.

Le chromate de plomb peut être obtenu en précipitant une dissolution d'un sel soluble de plomb au moyen d'une dissolution de bichromate de potasse. Le précipité doit être lavé avec soin. Après l'avoir fait dessécher, on doit le chauffer au rouge intense jusqu'à ce qu'il se ramollisse, puis le réduire en poudre très fine. Par la calcination, sa couleur jaune se transforme en une couleur brun rougeâtre sale qui persiste même après le refroidissement.

Le chromate de plomb peut être employé dans tous les cas dans lesquels l'oxyde de cuivre est employé : il présente l'avantage de ne pas être hygroscopique comme l'oxyde de cuivre, ce qui le rend surtout propre à une détermination exacte de l'hydrogène. Sous un même poids, il ne contient pas autant d'oxygène que l'oxyde de cuivre ; mais, sous un même volume, il en contient environ moitié plus. Mais comme sa préparation est compliquée et comme il ne peut servir qu'à une seule combustion, on préfère ordinairement se servir de gaz oxygène pour arriver à la combustion complète.

Combustion des substances organiques dans le gaz oxygène.

L'emploi du gaz oxygène dans les combustions par l'oxyde de cuivre est très convenable et donne des résultats très précis : aussi doit-on conseiller d'en faire usage dans l'analyse des substances organiques. Le mode d'opérer est variable. On met du chlorate de potasse à la partie postérieure du tube à combustion et on chauffe ce chlorate vers la fin de la combustion, ou bien on fait passer, par le tube à combustion ouvert des deux côtés, du gaz oxygène provenant d'un gazomètre.

Dans le premier cas, l'appareil décrit précédemment n'est pas modifié essentiellement : on introduit seulement de prime abord, à l'extrémité postérieure du tube à combustion encore vide, trois ou quatre morceaux, gros comme une lentille, de chlorate de potasse récemment fondu encore chaud. Le perchlorate de potasse, tel qu'il est obtenu par la fusion du chlorate de potasse, est plus propre à cet usage que le chlorate de potasse, parce qu'il ne fond qu'à une température un peu plus élevée et donne un courant de gaz oxygène plus uniforme. Pour séparer le sel fondu et pour empêcher qu'il ne se mélange avec l'oxyde de cuivre, on les sépare de préférence au moyen d'un tampon d'amiante récemment calciné, qui est introduit à une distance d'à peu près 3 centimètres de la partie postérieure du tube.

La suite du procédé est identique avec celle du premier procédé ; seulement, vers la fin de l'analyse, lorsque toute la longueur du tube à combustion a été calcinée au rouge à l'exception de l'extrémité qui contient le chlorate de potasse, et lorsque le dégagement de gaz a cessé, la partie postérieure qui, jusque-là, n'a été chauffée qu'au moyen d'un seul charbon, de manière qu'il ne puisse s'y condenser aucun liquide, est chauffée avec précaution au moyen d'une nouvelle addition de charbons, de manière à donner naissance à un courant lent de gaz oxygène qui chasse l'acide carbonique existant dans l'appareil ; l'oxygène est absorbé complètement, dans la plupart des cas, par le cuivre métallique à la température rouge produite par la réduction de l'oxyde de cuivre. C'est seulement lorsque l'oxydation complète de ce cuivre par le courant d'oxygène a été opérée que le dégagement de gaz commence. Le gaz est composé d'abord de gaz acide carbonique et enfin de gaz oxygène dont aucune trace n'est plus absorbée. Il serait alors superflu de briser l'extrémité postérieure du tube et d'aspirer de l'air atmosphérique au travers de l'appareil : on pourrait même employer un tube à combustion sans pointe effilée : mais comme, avant l'expérience, le tube à chlorure de calcium et l'appareil à potasse étaient pleins d'air atmosphérique, tandis que, après l'expérience, ils sont pleins d'oxygène, il y aurait un petit excès de poids provenant de ce que la pesanteur spécifique de l'oxygène est plus grande que celle de l'air atmosphérique. On doit donc conseiller, même dans ce cas, de faire passer par aspiration de l'air atmosphérique dans l'appareil.

On a proposé quelquefois de mélanger du chlorate de potasse fondu, puis pulvérisé, avec l'oxyde de cuivre destiné à opérer la combustion ou seulement avec la portion de l'oxyde qui n'est pas mélangée avec la substance organique, mais qui est placée à la partie postérieure du tube. Cette manière d'opérer présente des inconvénients ; en effet, le chlorate de potasse, lorsqu'il est mélangé avec l'oxyde de cuivre, dégage l'oxygène trop rapidement et trop tumultueusement, et on ne pourrait pas maîtriser le courant de gaz.

Au lieu de mettre le chlorate de potasse dans la partie postérieure du tube à combustion, on emploie quelquefois un tube à combustion ouvert aux deux extrémités : on y introduit le mélange de la substance organique et d'oxyde de cuivre et de l'oxyde de cuivre pur, puis on met au moyen d'un tube de caoutchouc la partie postérieure du tube en communication avec une petite cornue contenant du chlorate de potasse fondu dont on dégage un courant uniforme de gaz oxygène par l'action de la chaleur au moyen d'une lampe disposée en dessous.

Le mode que l'on emploie du reste le plus ordinairement, consiste à faire passer, au moyen d'un gazomètre, du gaz oxygène dans le tube à combustion. On emploie, dans cette méthode, pour tube à combustion un tube de verre *ab* ouvert

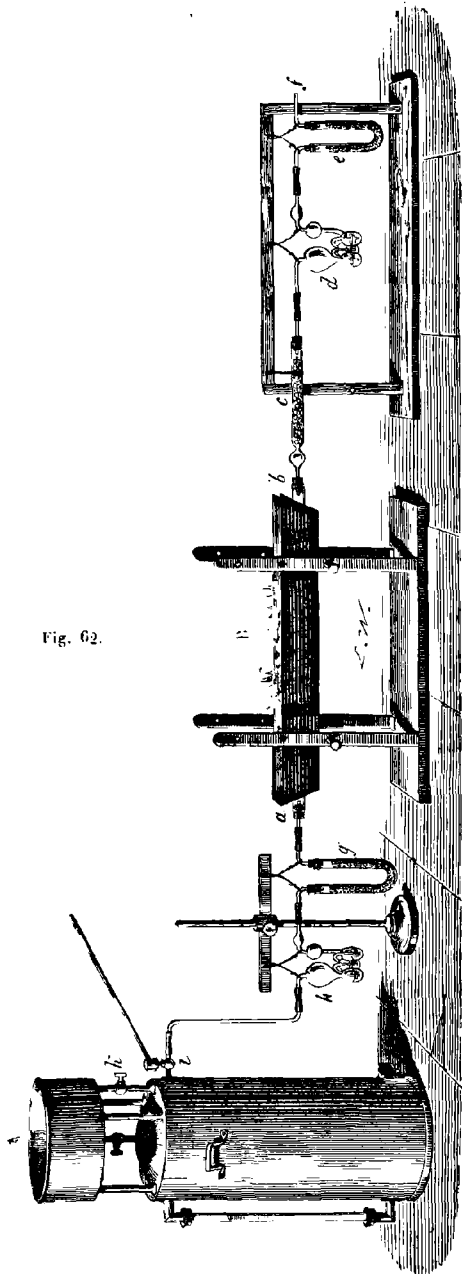


Fig. 62.

aux deux extrémités, à l'une desquelles on place un tampon un peu lâche de tournures de cuivre calcinées ou d'amiante calciné. Sur ce tampon, on verse d'abord de l'oxyde de cuivre pur, puis le mélange de substance organique avec de l'oxyde de cuivre, et enfin de l'oxyde de cuivre pur. On dessèche ensuite le tout de la manière indiquée page 1181. L'extrémité *b* de ce tube est mise en communication comme dans la figure 62 ci-jointe, avec un tube à chlorure de calcium *c* pesé d'avance, avec un appareil à potasse *d* également pesé d'avance, et avec un tube *e* qui contient de la potasse sèche et qui a aussi été pesé exactement avant l'expérience.

L'autre extrémité *a* du tube à combustion est mise en communication avec un tube à chlorure de calcium *g*, un appareil à potasse *h* et un gazomètre A rempli d'oxygène. Le gaz oxygène qui passe au travers de l'appareil, est privé par la dissolution de potasse de tout l'acide carbonique et par le chlorure de calcium de toute l'humidité qu'il peut contenir.

Lorsque l'appareil est bien monté et le tube à combustion placé dans le fourneau B, on fait d'abord passer dans l'appareil un courant de gaz oxygène. On ouvre dans ce but le robinet *k* qui doit également rester ouvert pendant toute l'expérience, ainsi que le robinet *l*, en ayant soin de ne pas ouvrir entièrement ce dernier, parce que, sans cela, le courant de gaz serait trop rapide. Il est très convenable d'adapter au robinet *l* une tige, parce qu'il serait en effet difficile de régulariser convenablement le courant

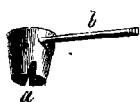


Fig. 63

de gaz avec la main seule. On construit très simplement une tige de ce genre en ajustant au robinet *l* un bouchon qui est coupé de telle manière que l'échancrure *a* s'adapte sur le bouchon (fig 63); on transperce la partie supérieure du bouchon et on introduit dans le trou une tige mince *b* de bois ou d'une autre matière, d'une longueur de 40 à 50 centimètres.

Le courant d'oxygène doit passer d'abord avec une excessive lenteur. On s'assure que l'appareil ferme bien partout, en fermant tout à coup le robinet *l* (fig. 62) : le dégagement doit cesser avec rapidité et la position des liqueurs dans les appareils à boules *h* et *d* doit rester pendant longtemps comme elle se trouvait au moment de la fermeture du robinet.

On commence ensuite par chauffer avec précaution le tube *ab* au moyen de charbons rouges en mettant d'abord des charbons aux endroits dans lesquels se trouve de l'oxyde de cuivre pur. On peut faire passer d'une manière continue du gaz oxygène dans l'appareil, mais le courant de gaz oxygène doit passer avec une excessive lenteur. Si l'on chauffe ensuite avec précaution la partie du tube à combustion dans laquelle se trouve le mélange de la substance organique avec l'oxyde de cuivre, il se dégage presque uniquement du gaz acide carbonique, malgré la présence du courant de gaz oxygène : en effet, le gaz est presque complètement absorbé par la dissolution de potasse. Lorsque l'oxydation de la substance orga-

nique a cessé, le dégagement de gaz cesse aussi, bien que le tube à combustion soit chauffé plus fortement : en effet, le cuivre réduit est oxydé d'abord par le courant de gaz oxygène. On fait alors passer un courant de gaz oxygène un peu plus vif : l'intensité du courant peut être reconnue à la rapidité avec laquelle le gaz passe au travers de la dissolution de potasse contenue dans l'appareil *h*. C'est seulement lorsque le cuivre a été complètement oxydé que le gaz commence à passer au travers de la dissolution de potasse contenue dans l'appareil *d*; on doit tout de suite tourner légèrement le robinet *l*, afin que le courant de gaz oxygène passe aussi lentement que pendant la combustion. Toute la vapeur d'eau et tout le gaz acide carbonique sont alors chassés hors du tube à combustion. Lorsque les bulles ont passé pendant longtemps au travers de la dissolution de potasse, sans diminuer de volume, on enlève les charbons de la grille B et on laisse le tube se refroidir lentement. On cesse alors de faire passer le gaz oxygène au travers de l'appareil.

Comme le tube *c* et l'appareil *d*, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer page 1194, contiennent alors du gaz oxygène, tandis qu'ils étaient remplis d'air atmosphérique lorsqu'on les a pesés avant l'expérience, on doit, ou bien remplacer le gazomètre A par un autre qui soit rempli d'air atmosphérique et faire passer pendant quelque temps un courant d'air dans tout l'appareil, ou bien enlever le gazomètre, mettre en *f* un tube de caoutchouc, ou bien faire communiquer *f* avec un petit tube à chlorure de calcium et aspirer de l'air atmosphérique au travers de l'appareil.

On pèse ensuite le tube à chlorure de calcium *c*, l'appareil *d* et même le tube *e* rempli d'hydrate de potasse. Ce dernier subit une augmentation de poids d'environ quelques milligrammes qui ne provient que d'une petite quantité de vapeur d'eau volatilisée et entraînée par le courant prolongé de gaz oxygène en passant au travers de la dissolution d'hydrate de potasse. Dans tous les cas, l'excès total du poids de l'appareil *d* et du tube *e* peut être considéré comme de l'acide carbonique, et la quantité de carbone de la substance organique peut en être déduite.

L'oxyde de cuivre, contenu dans le tube à combustion, qui a été partiellement réduit par l'oxydation de la substance organique, a été complètement réoxydé par l'action du gaz oxygène et peut servir à de nouvelles analyses. Lorsque la substance organique n'est pas pure, mais a été soumise à l'analyse à l'état de combinaison avec certaines bases, l'oxyde n'est pas pur et ne peut pas être employé à certains usages.

Au lieu de soumettre la substance organique à la combustion à l'état de mélange avec l'oxyde de cuivre, on peut aussi en opérer la combustion complète, sans la mélanger avec aucune autre substance dans l'appareil représenté figure 62 (page 1195). Cette méthode exige plus d'attention et de précaution; mais, d'autre part, elle présente des avantages si nombreux, que tout chimiste à qui une longue pratique l'a rendue familière, doit la préférer à toute autre méthode.



Fig. 64.

On pèse la substance organique à analyser dans une petite nacelle de platine, ou, lorsque cette substance est hygroscopique, dans un petit tube bouché. On peut très facilement se fabriquer soi-même une nacelle de cette espèce et lui donner la forme représentée dans la figure 64 ci-jointe. Cette nacelle peut facilement être poussée dans le tube à combustion au moyen d'un fil de platine un peu épais. On peut aussi se servir d'une nacelle de



Fig. 65.

porcelaine, de même forme, qui soit munie d'une petite anse au moyen de laquelle elle puisse facilement être retirée du tube à combustion, comme dans la figure 65.

Le tube à combustion, ouvert des deux côtés, est rempli jusqu'aux deux tiers de sa longueur par de l'oxyde de cuivre, de manière que la partie antérieure du tube reste entièrement vide. Il n'est pas nécessaire de calciner préalablement cet oxyde de cuivre. On le place sur une grille à analyse semblable à celle représentée en B (fig. 62) et on fait communiquer, de la manière indiquée précédemment, l'extrémité avec le gazomètre A, contenant du gaz oxygène, que l'on fait passer au travers de l'appareil *h* et du tube *g*. L'extrémité *b* du tube à combustion reste ouverte. On chauffe le tube à combustion au moyen de charbons rouges et lorsqu'il a atteint une température rouge, on fait passer, en ouvrant le robinet *l*, du gaz oxygène sur l'oxyde incandescent, de manière à en opérer la dessiccation complète. On ferme alors le robinet *l* et on adapte en *b* le tube à chlorure de calcium *c* pesé d'avance, l'appareil à boules *d* rempli de dissolution de potasse, pesé aussi, et enfin le tube *e* contenant de l'hydrate de potasse sec, également pesé d'avance, puis on s'assure de la manière indiquée page 1496 que tous les joints ferment bien. On enlève ensuite les charbons du tube à combustion et on en laisse, dans tous les cas, seulement quelques-uns sur la partie *b* où se trouve l'oxyde de cuivre. Lorsque la partie *a* du tube est suffisamment refroidie, on ouvre en *a* et on pousse avec soin la nacelle avec la substance organique pesée d'avance dans le tube à combustion, de manière que son extrémité antérieure se trouve à



Fig. 66.

proximité de l'oxyde de cuivre, ainsi que cela est représenté dans la figure 66; on ferme ensuite de nouveau immédiatement en *a*. Pour empêcher que la partie antérieure de la nacelle qui est en contact avec l'oxyde de cuivre, ne soit pas salie par cet oxyde, ce qui doit surtout être évité lorsque la substance organique laisse un résidu fixe dont le poids doit être déterminé, on place entre la nacelle et l'oxyde de cuivre un peu d'amiante calciné.

On porte de nouveau au rouge la partie du tube à combustion qui contient l'oxyde de cuivre, en y faisant passer un courant très lent de gaz oxygène, et on chauffe avec beaucoup de précaution de préférence la portion du tube où se trouve la nacelle au moyen d'un charbon rouge que

l'on écarte immédiatement lorsque la combustion de la substance organique commence à s'effectuer un peu rapidement. Les vapeurs qui se dégagent par l'action de la chaleur sont entièrement transformées en eau et en acide carbonique en passant sur l'oxyde de cuivre porté au rouge. Cette oxydation est opérée plutôt par l'oxyde de cuivre qui est ainsi réduit à la surface que par le gaz oxygène, si ce gaz ne passe que très lentement au travers de l'appareil, ce qui est du reste nécessaire. Lorsqu'on voit que la surface de l'oxyde de cuivre a pris une couleur rougeâtre par la réduction de l'oxyde de cuivre, on cesse de chauffer la nacelle et on effectue la réoxydation du cuivre réduit en faisant passer sur ce cuivre de l'oxygène. Aussitôt qu'il a repris sa couleur noire, on continue à chauffer avec précaution la nacelle; mais chaque fois qu'il se montre du cuivre réduit, on l'oxyde de nouveau. Lorsque enfin, après que l'on a chauffé de nouveau, il reste encore du charbon noir dans la petite nacelle, on chauffe plus fortement afin que le charbon soit entièrement oxydé par le courant de gaz.

Lorsque la substance organique est entièrement brûlée, on fait encore passer du gaz oxygène dans l'appareil et on opère comme précédemment. Après le refroidissement, on enlève avec précaution la nacelle du tube à combustion au moyen d'un fil légèrement recourbé à son extrémité.

Cette méthode exige beaucoup de soin. En effet, lorsque la place du tube à combustion où se trouve la nacelle, a été chauffée sans précaution un peu trop fortement ou trop longtemps de prime abord, il se forme une trop grande quantité de vapeurs ou de produits volatils qui ne peuvent pas être oxydés entièrement par l'oxyde de cuivre et dont une partie se dégage en *f* où leur présence peut être nettement reconnue à l'odeur, tandis qu'une autre partie se dépose dans le tube à chlorure de calcium *c* et dans l'appareil à potasse *d*.

Les avantages de cette méthode sont au contraire très grands. On n'a d'abord pas besoin d'employer la substance organique à l'état pulvérulent; mais on peut la soumettre à l'analyse à l'état de petits morceaux. Cette méthode doit donc se prêter surtout à l'analyse des substances qui, par suite de leur viscosité, ne peuvent pas être pulvérisées ou qui sont naturellement demi-liquides. En outre on peut s'assurer complètement, dans tous les cas, si la substance organique employée est complètement exempte de matière inorganique. Si en effet elle laisse une petite quantité de cendre après la combustion, on peut, pourvu que l'on ait eu soin de peser préalablement la petite nacelle, déterminer le poids de cette cendre. Si l'on a analysé la substance organique, non à l'état pur, mais à l'état de combinaison avec une base inorganique fixe, on n'a pas besoin de déterminer la quantité de cette base par un essai spécial, parce que la totalité de cette base reste dans la petite nacelle et peut être pesée. On emploie donc avec avantage cette méthode pour l'analyse des combinaisons dont on ne peut pas se procurer une grande quantité. De plus, en employant cette méthode, on évite entièrement le désagrément de dessécher l'oxyde

de cuivre à une température élevée au moyen d'une pompe à main, et enfin l'oxyde de cuivre reste complètement pur et sans aucune modification après la combustion et peut être employé à de nouvelles analyses.

Si la substance organique est combinée avec une base complètement réductible par l'action de la chaleur, comme l'oxyde d'argent par exemple, ou qui puisse, comme l'oxyde de plomb, attaquer fortement le platine de la nacelle avec l'aide de la chaleur, on les remplace par une petite nacelle de porcelaine.

On doit surtout opérer avec précaution dans l'analyse des substances très volatiles. Lorsque les vapeurs de ces substances s'oxydent aux dépens du gaz oxygène dans le tube à combustion, cela peut déterminer de petites explosions qui sont rarement dangereuses, mais qui peuvent projeter une petite quantité d'oxyde de cuivre hors du tube à combustion dans le tube à chlorure de calcium. On doit donc autant que possible faire oxyder les vapeurs des substances volatiles au moyen de l'oxyde de cuivre et non au moyen du gaz oxygène, et ne chauffer la petite nacelle qu'avec des précautions excessives.

Cette méthode peut bien être employée dans l'analyse de presque toutes les substances organiques; on doit surtout s'en servir pour l'analyse des substances qui ne peuvent être brûlées que difficilement et qui ne se décomposent pas par l'action de la chaleur en substances très volatiles; son usage présente beaucoup d'avantages lorsqu'on veut entreprendre une série continue d'analyses. On a besoin seulement alors, après la première combustion, d'introduire, à la place de l'ancienne, une nouvelle nacelle contenant la substance à analyser, ce qui évite une perte de temps.

Mais comme, par une température très chaude, notamment en été, la chaleur d'un foyer de charbon est souvent presque insupportable, et comme en outre la cendre du charbon couvre tout de poussière autour du foyer, on a proposé d'employer, pour les combustions de cette espèce, des lampes à alcool dont l'usage a été assez répandu pendant longtemps, surtout dans le nord de l'Allemagne où l'alcool est à bas prix. La lampe à alcool réunit une grande propreté et l'avantage que l'on est bien moins incommodé par la chaleur rayonnante de l'alcool que par celle d'un foyer de charbon. On emploie maintenant, au lieu de lampe à alcool, une lampe à gaz comme celle qui est représentée page 289 et qui convient aussi bien. On doit encore observer ici que, en employant l'alcool ou le gaz, il arrive aussi souvent que, si l'on chauffe un peu sans précaution, le tube à combustion se brise au commencement de l'opération, ce qui arrive du reste, dans ce cas, bien moins fréquemment que lorsqu'on chauffe avec peu de soin au moyen d'un feu de charbon. D'autre part, un tube à combustion qui a été exposé à la flamme de l'alcool ou du gaz, peut plus souvent servir de nouveau qu'un tube qui a été chauffé au moyen d'un feu de charbon. Du reste on ne doit pas employer la flamme de l'alcool, ni celle du gaz, lorsque la substance doit être oxydée au moyen de l'oxyde de cuivre seulement, parce qu'on ne pourrait que difficilement produire

ainsi une chaleur suffisante. La réunion seule de l'action de l'oxyde de cuivre et du gaz oxygène permet d'employer ces sortes de lampes.

Dans les combustions des substances organiques avec l'aide de l'oxygène, on ne doit pas négliger cette circonstance observée par *Kärsten*, que lorsqu'on fait passer de l'air atmosphérique ou de l'oxygène sur une substance organique, cette dernière est oxydée à la température ordinaire, bien qu'en quantité très petite, et donne ainsi naissance à de l'acide carbonique et à de l'eau. Lorsque les parties isolées de l'appareil sont mises en communication au moyen de tubes de caoutchouc et lorsque les tubes mis ainsi en communication ne se touchent pas, mais sont placés à une grande distance les uns des autres, il peut, par le contact du gaz oxygène avec le caoutchouc, se produire de petites quantités d'acide carbonique et d'eau. Les quantités de ces deux substances qui se produisent ainsi, sont du reste toujours si faibles, qu'elles ne peuvent exercer aucune influence sur le résultat; on doit cependant, dans tous les cas, éviter autant que possible un contact inutile du gaz oxygène avec les substances organiques.

Relativement à l'analyse des substances organiques nitrogénées, nous rappellerons qu'il a déjà été question (page 1033) de la détermination du nitrogène dans ces substances. Les quantités respectives de carbone et d'hydrogène sont ordinairement déterminées ensemble par une seconde expérience faite sur un poids déterminé de la substance organique par une des méthodes indiquées précédemment. Si, pour opérer la combustion, on emploie seulement de l'oxyde de cuivre, on doit introduire du cuivre métallique dans la partie antérieure du tube à combustion pour empêcher la production du gaz bioxyde de nitrogène. Dans cette expérience, le gaz nitrogène se dégage par l'appareil à potasse. Dans la combustion des substances nitrogénées par l'action de l'oxyde de cuivre sans employer le gaz oxygène, le gaz qui se dégage ne doit donc, dans aucune période de l'opération, être complètement absorbé par la dissolution de potasse. Il est, par suite, convenable d'adapter à l'appareil à potasse un petit tube pesé d'avance, rempli d'hydrate de potasse sec.

Lorsque, outre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, la substance organique contient encore du soufre, la quantité du soufre doit être trouvée par une expérience particulière. On emploie dans ce but une des méthodes qui ont été décrites page 965. On brûle une autre partie de la substance organique avec de l'oxyde de cuivre pour déterminer les quantités respectives de carbone et d'hydrogène. Mais comme, avec l'acide carbonique, il peut se volatiliser un peu d'acide sulfureux, et comme tous deux sont absorbés en même temps par la dissolution de potasse, on intercale ordinairement entre le tube à chlorure de calcium et l'appareil à potasse un petit tube qui contient de l'oxyde puce de plomb. Cet oxyde de plomb absorbe de l'acide sulfureux, en donnant naissance à du sulfate de plomb, en sorte que l'acide carbonique pénètre à l'état pur dans l'appareil à potasse. Il se produit ici une petite inexactitude dans la détermination de l'eau; en effet, l'eau qui se rassemble dans la boule vide du tube à

chlorure de calcium, tient de l'acide sulfureux en dissolution. Il vaut donc mieux employer dans ce cas un tube entièrement rempli de chlorure de calcium, comme celui qui est représenté fig. 53, page 1185. — Lorsque l'eau est complètement absorbée par le chlorure de calcium, la quantité d'acide sulfureux absorbée est moindre. — On évite encore bien mieux la volatilisation de l'acide sulfureux, en brûlant, suivant le conseil de *Carius*, la substance organique sulfurée au moyen du chromate de plomb (page 1193). On emploie alors un tube à combustion de 60 à 80 centimètres de long. En avant du mélange, on place du chromate de plomb pur et on porte la partie antérieure du tube, environ 10 à 20 centimètres, au rouge faible seulement. Tout l'acide sulfureux qui provient tant du soufre de la substance organique que de la décomposition du sulfate de plomb produit, est absorbé si complètement, que la détermination s'opère aussi exactement que dans les substances organiques exemptes de soufre, et que l'eau, recueillie dans le tube à chlorure de calcium, ne présente pas une réaction acide.

Si une substance organique contient encore, outre le soufre, du nitrogène, on en opère la détermination sur une quantité spéciale au moyen de l'une des méthodes indiquées page 1033.

Si la substance organique contient du chlore, ce dernier est déterminé sur une quantité spéciale de matière par l'une des méthodes indiquées page 961. Au moyen d'une autre quantité, on détermine les quantités respectives de carbone et d'hydrogène, en ayant soin toutefois d'employer par les motifs précédemment indiqués, non l'oxyde de cuivre, mais le chromate de plomb (page 1193). En employant ce sel, il se forme du chlorure basique de plomb qui est moins volatil que le protochlorure de cuivre.

Si la substance organique contient des substances inorganiques fixes, ces substances inorganiques restent comme résidu, lorsque la combustion de la substance a été opérée dans une petite nacelle (page 1198), et la quantité peut en être déterminée. Si, pour opérer la combustion, on ne veut pas se servir d'une petite nacelle, on doit déterminer, dans une autre quantité spéciale, la substance inorganique par une des méthodes indiquées page 989. Mais, dans les deux cas, on doit observer que la cendre obtenue peut contenir de l'acide carbonique qui provient du carbone de la substance organique et qui n'est pas volatilisé ou n'est volatilisé qu'en partie par l'action de la chaleur lorsqu'il est combiné avec les oxydes alcalins ou les oxydes alcalino-terreux. Dans ce cas, l'analyse peut être opérée en se servant d'une petite nacelle de platine un peu spacieuse. On place dans cette nacelle la substance à analyser, puis une quantité suffisante de borax fondu. Ce borax sépare tout l'acide carbonique des oxydes alcalins et des oxydes alcalino-terreux. Ces derniers restent combinés avec l'acide borique et le borate de soude, et peuvent être déterminés en poids lorsque le borax employé avait été pesé exactement.

Si la substance organique est en combinaison avec l'ammoniac, tout en étant elle-même exempte de nitrogène, elle est analysée comme une substance nitrogénée. Dans une partie de la combinaison, on détermine la

quantité du carbone et de l'hydrogène; dans une autre, on détermine celle du nitrogène; on trouve ensuite la quantité d'oxygène par la perte. De la quantité de nitrogène, on déduit la quantité d'ammoniaque du sel organique dont la substance organique était l'acide.

Il a été question seulement jusqu'ici de l'analyse des substances organiques solides. Dans l'analyse des substances organiques liquides, on doit employer un mode d'opérer légèrement différent, surtout lorsque ces substances sont en même temps très volatiles.

Si la substance organique est demi-liquide ou présente l'aspect d'un liquide épais, et n'est pas ou n'est que très difficilement volatile, comme cela se présente pour les huiles grasses et les baumes naturels, elle peut souvent être pesée dans une petite nacelle et traitée de la manière indiquée page 1198.

Mais si les substances organiques sont très liquides et très volatiles, on les enferme dans de petites ampoules de verre. Ces ampoules, qui sont également employées pour la pesée des chlorures liquides et volatils et des autres liquides volatils (page 785), peuvent facilement être préparées au moyen de tubes d'un verre très fusible, dont les parois présentent une épaisseur moyenne. Un morceau de tube de verre est étiré en deux endroits en *a* et en *b* de la manière qui est indiquée dans la figure 67



Fig. 67.

ci-jointe; on fait fondre le tube en *c*; on le souffle un peu lorsqu'on veut avoir une ampoule plus grande et on coupe en *d*. On obtient ainsi l'ampoule représentée dans la figure 68. On la pèse d'abord vide, on la remplit du liquide à analyser en la chauffant et en la plongeant par la pointe dans le liquide. Par le



Fig. 68.

refroidissement de l'ampoule, une partie du liquide y pénètre. Quelques chimistes fondent encore l'extrémité de l'ampoule, mais cela n'est pas nécessaire dans la plupart des cas; en effet, lorsque le liquide n'est pas très volatil et lorsque le col de l'ampoule est assez long, il ne se volatilise aucune trace du liquide pendant la pesée. Après en avoir déterminé le poids, on introduit la petite ampoule dans le tube à combustion d'un appareil qui a déjà été décrit précédemment et qui contient de l'oxyde de cuivre anhydre calciné (page 1195). On opère ensuite entièrement de la même manière que lorsqu'on introduit la nacelle dans le tube à combustion.

Si cependant la substance organique est très volatile, on doit, après en avoir rempli la petite ampoule, fondre son extrémité. Après avoir pesé l'ampoule, on y fait un trait de lime; on brise rapidement la pointe et on introduit la petite ampoule et sa pointe dans le tube à combustion.

Pour les substances excessivement volatiles seulement, on introduit l'ampoule fermée dans le tube à combustion. Mais elle doit être alors de verre très mince, et on doit avoir soin qu'elle soit, autant que possible, remplie du liquide à analyser afin que la dilatation du liquide déterminée par une température d'environ 40 degrés que l'on fait agir à la place du

tube à combustion où se trouve l'ampoule et qui est produite au moyen d'un charbon rouge, suffise pour briser l'ampoule. Si, pour obtenir la rupture de l'ampoule, on emploie une chaleur plus intense et si l'ampoule est brisée par les vapeurs du liquide, il se dégage en une fois une trop grande quantité de vapeurs, de telle manière qu'une partie de ces vapeurs peut s'échapper sans s'oxyder, même lorsqu'elles passent sur une couche très longue d'oxyde de cuivre porté au rouge et lorsqu'on cesse tout à coup de chauffer la place où se trouve l'ampoule. Une partie de l'oxyde de cuivre peut alors facilement être projetée dans le tube à chlorure de calcium. On ne doit donc employer ce mode d'opérer que dans des cas rares.

La petite ampoule peut aussi être employée dans la méthode ordinaire de combustion (page 1187). On introduit d'abord dans le tube à combustion une petite quantité d'oxyde de cuivre, puis la petite ampoule (il vaut mieux, dans ce cas, en mettre deux au lieu d'une), de manière que le col de l'ampoule soit tourné vers la pointe du tube à combustion, et on remplit ensuite le tube d'oxyde de cuivre. Cet oxyde de cuivre doit préalablement être bien desséché par la méthode décrite page 1191, et versé dans le tube de la manière qui a été indiquée en cet endroit.

Comme il peut encore, après que l'on a chauffé dans le tube à combustion la petite ampoule pleine de la substance organique liquide, rester des vapeurs dans la petite ampoule, et s'y déposer du charbon qui ne serait pas brûlé, même en faisant passer du gaz oxygène dans le tube à combustion, il est bon de remplir l'ampoule d'oxyde de cuivre sec ou mieux de chromate de plomb avant d'en étirer le col, d'étirer ensuite le col, de peser, de chauffer légèrement pour faire monter la liqueur dans l'ampoule, de peser de nouveau et d'introduire enfin l'ampoule dans le tube à combustion. En chauffant légèrement avec précaution la place où se trouve l'ampoule, tout le liquide en sort peu à peu : la vapeur est alors décomposée par l'oxyde de cuivre porté au rouge sur lequel elle passe. Pour oxyder les dernières traces de vapeur, ainsi que le charbon qui a pu se déposer dans l'ampoule, on porte au rouge la place du tube où se trouve l'ampoule.

Dans toutes les combustions des substances organiques très volatiles, on doit opérer avec beaucoup de soin, parce qu'une partie de la vapeur pourrait facilement se dégager sans être oxydée, même lorsque la combustion est favorisée au moyen du gaz oxygène. On observe alors souvent des fumées dans les boules de l'appareil à potasse, et si l'on fait passer du gaz oxygène par le tube à combustion, son dégagement en *f* (fig. 62, p. 1195) est accompagné d'un dégagement de vapeur. En outre, il se produit souvent, dans le tube à combustion, de petites détonations qui ne sont que rarement dangereuses, lorsque la vapeur de la substance organique est mélangée de gaz oxygène.

Avant tout, il est nécessaire de choisir pour la combustion des substances très volatiles un tube à combustion plus long et d'employer plus d'oxyde de cuivre que pour l'analyse des substances qui ne sont pas ou ne sont que peu volatiles. La partie antérieure du tube à combustion dans

laquelle se trouve l'oxyde de cuivre pur, est maintenue au rouge intense pendant toute l'opération, et la partie du tube dans laquelle se trouve la substance volatile, est chauffée avec beaucoup de précaution et beaucoup de lenteur au moyen d'un charbon rouge qui est écarté aussitôt que le dégagement d'acide carbonique devient trop rapide. On cesse encore de chauffer lorsque la surface de l'oxyde de cuivre pur s'est transformé en cuivre métallique. Ce cuivre métallique doit alors être transformé en oxyde par un courant de gaz oxygène, avant que l'on détermine la volatilisation d'une petite quantité de la substance par l'action de la chaleur. On doit donc préserver avec soin, au moyen d'un ou même de deux écrans (p. 1188), la partie du tube à combustion où se trouve la substance volatile.

Plus le liquide est volatil, plus les difficultés de l'analyse augmentent. Si le point d'ébullition du liquide est entre 40 et 50 degrés, on doit employer un tube à combustion très long et une couche très longue d'oxyde de cuivre pur qui reste au rouge pendant toute l'opération. La pesée est faite dans une petite ampoule qui est remplie de chromate de plomb et pourvue d'un col très long, terminé par une pointe très fine.

LX. — OXYGÈNE.

Nous avons suffisamment indiqué dans le cours de cet ouvrage la manière dont on détermine la quantité d'oxygène dans les différentes combinaisons. Nous avons aussi montré précédemment (page 1103) comment la séparation de l'oxygène et des autres gaz peut être opérée. Il ne sera question ici que de la détermination approximative de la quantité de l'oxygène, sous la modification appelée *ozone*, contenue dans l'air atmosphérique.

Cette détermination est ordinairement opérée au moyen d'un papier amidonné, imprégné d'iodure de potassium, qui prend une teinte bleue plus ou moins marquée. *Houzeau* prétend que ce réactif est incertain : en effet beaucoup de circonstances, parmi lesquelles l'humidité doit être citée en première ligne, exercent une influence considérable sur la sensibilité du papier : l'ozone sec ne colore pas le papier, l'ozone faiblement humide ne le colore que légèrement, et l'ozone tout à fait humide est seul apte à colorer rapidement le papier en bleu foncé. La réaction subit en outre des modifications avec la durée de l'exposition du papier au contact de l'air et avec la température. De plus, la coloration du papier est très instable : car le papier, coloré par l'ozone ou par l'air atmosphérique, se décolore de nouveau plus ou moins rapidement, surtout en présence de l'humidité, par l'action prolongée de l'ozone ou de l'air. Enfin d'autres substances, comme le chlore, les combinaisons nitreuses, produisent également une coloration, puis, au bout de quelque temps, une décoloration.

Par ces motifs, *Houzeau* rejette l'emploi du papier amidonné imprégné d'iodure de potassium, et le remplace par un papier de tournesol légèrement rouge, imprégné d'une dissolution d'iodure de potassium. Ce papier

possède la propriété de devenir bleu par l'action de l'ozone, et même de ne prendre cette coloration que par l'action de l'ozone seul (en exceptant toutefois l'ammoniaque), tandis que le chlore, le brome, l'iode, les combinaisons nitreuses, les vapeurs acétiques, transforment la couleur rouge de vin du papier en une couleur jaune rougeâtre plus ou moins prononcée. L'ammoniaque colore bien également ce papier, mais cette coloration bleue peut être facilement distinguée de celle produite par l'ozone, en ce qu'elle prend également naissance sur un papier de tournesol rouge qui ne contient pas d'iodure de potassium.

La coloration bleue du papier par l'action de l'ozone vient de la production d'une certaine quantité de potasse provenant de l'iodure de potassium et de la séparation d'une certaine quantité d'iode qui se dégage. Une dissolution d'iodure de potassium dans l'eau pure que l'on expose pendant longtemps à l'air libre, en la maintenant à l'abri du soleil et de la pluie, devient alcaline par l'action de l'ozone contenu dans l'air. Ni l'oxygène ordinaire, ni l'acide carbonique, ni l'air des appartements, ni les parcelles de poussière qui sont en suspension dans ce dernier, ne peuvent produire cette réaction.

L'iodure de potassium doit être neutre pour pouvoir servir à cet usage. Le sel du commerce présente ordinairement une réaction légèrement alcaline : pour le séparer de l'excès d'oxyde alcalin, on doit y ajouter de l'acide chlorhydrique étendu et l'évaporer à siccité à une température peu élevée.

Andrews s'est servi de la méthode suivante pour déterminer la quantité de l'ozone contenu dans un volume déterminé d'air : l'air sec passe dans un appareil à boules contenant une dissolution d'iodure de potassium, puis dans un appareil contenant de l'acide sulfurique concentré, pour retenir l'eau enlevée à la dissolution d'iodure de potassium. L'augmentation de poids des deux appareils indique le poids de l'ozone absorbé. Un grand nombre d'expériences ont montré que, si l'on détermine en outre par méthode volumétrique la quantité d'iode devenu libre (page 826), la quantité d'oxygène qui est déduite par le calcul, s'accorde exactement avec l'augmentation de poids qui a été obtenue antérieurement. *Andrews* fait en outre observer que si l'on n'emploie pas de très grandes précautions, l'oxygène, dégagé par voie électrolytique, est toujours accompagné d'une quantité d'acide carbonique, très petite, mais cependant observable, qui est absorbée par la potasse devenue libre dans la dissolution neutre d'iodure de potassium. Il ajoute donc un peu d'acide chlorhydrique à la dissolution d'iodure de potassium dans laquelle doit passer l'oxygène ozonisé. Cela ne paraît cependant pas être convenable : en effet l'oxygène ordinaire peut séparer l'iode de l'acide iodhydrique formé.

Houzeau a effectué d'une manière analogue une détermination quantitative de l'ozone. Il en a recherché la quantité, en déterminant par méthode volumétrique, l'iode séparé ainsi que la potasse produite.

ADDENDA.

Addendum à la page 20.

Le dosage de la lithine peut très bien, suivant *Mayer*, être opéré à l'état de phosphate de lithine en ajoutant une dissolution de phosphate de soude à la dissolution du sel de lithine qui peut être du sulfate, du nitrate et de l'acétate ou du chlorure, et en ajoutant une quantité de dissolution d'hydrate de soude suffisante pour que la liqueur possède une réaction alcaline. On évapore le tout au bain-marie jusqu'à siccité ; on traite par l'eau la masse desséchée, en chauffant légèrement ; on ajoute un volume égal de liqueur ammoniacale ; on fait digérer le tout à une température peu élevée ; on filtre au bout de douze heures pour séparer la partie insoluble et on lave cette dernière avec un mélange de volumes égaux d'eau et de liqueur ammoniacale. La liqueur filtrée et l'eau de lavage sont évaporées et le résidu est traité comme précédemment, ce qui permet d'obtenir une nouvelle quantité de phosphate de lithine. Ce traitement doit être répété tant que l'évaporation de l'eau de lavage fournit des quantités pondérables de phosphate de lithine. Le phosphate de lithine obtenu peut, ou bien être desséché à 100 degrés sur un filtre pesé d'avance, ou bien être calciné, en ayant soin de détacher autant que possible le précipité du filtre avant de l'incinérer.

Fresenius a obtenu, par cette méthode, des résultats satisfaisants, bien que le phosphate de lithine qui se sépare ainsi, puisse, suivant *Rammelsberg*, contenir des quantités considérables de phosphate de soude, ainsi que nous l'avons déjà indiqué ; il est possible du reste qu'il en soit ainsi lorsque, avec le phosphate de soude, on emploie du carbonate de soude au lieu d'hydrate de soude.

Si, dans le phosphate de lithine obtenu, on veut déterminer la quantité de lithine ou bien si l'on veut s'assurer si le sel est pur ou s'il contient de la soude, il est convenable de le décomposer par l'acide nitrique et le mercure de la manière décrite page 708.

Add. à la page 23.

Bunsen et Kirchoff ont trouvé que les raies lumineuses du spectre qui sont obtenues au moyen des vapeurs incandescentes des différentes combinaisons métalliques, peuvent être utilisées comme des réactifs très certains et très délicats pour reconnaître ces combinaisons. La méthode analytique qui est basée sur l'observation de ces lignes, constitue, surtout

pour les matières qui ne se trouvent qu'en quantités assez petites pour échapper aux réactifs ordinaires, ou dont les réactions chimiques se ressemblent assez pour se confondre, un moyen de recherche inappréciable et un caractère distinctif qui, sous le rapport de la certitude, surpasse beaucoup tout ce qui pouvait être obtenu par voie chimique. Cette méthode, qui recule à un point si extraordinaire les limites des réactions chimiques, est surtout convenable pour arriver à la découverte de substances, restées inconnues, qui ne se trouvent répandues qu'en petite quantité ou qui sont trop peu caractérisées, par rapport aux autres substances, pour pouvoir être distinguées à l'aide des moyens encore incomplets qui étaient jusqu'ici à notre disposition.

Bunsen et Kirchoff ont réussi de cette manière à faire l'observation que, outre les trois métaux alcalins connus, le potassium, le sodium et le lithium, il en existe encore deux autres, le cæsium et le rubidium, quoique les combinaisons salines de ces nouveaux métaux présentent presque les mêmes réactions que les combinaisons salines du potassium, et que la quantité dans laquelle ils se trouvent, soit si faible, qu'il a été nécessaire d'employer 150 kilogrammes de lépidolithe pour obtenir une quantité de combinaison saline de ces métaux ne s'élevant qu'à quelques grammes.

RUBIDIUM.

SÉPARATION DU RUBIDIUM.

Séparation du rubidium et du sodium.

La séparation du rubidium et du sodium s'opère comme celle du potassium et du sodium au moyen du chlorure de platine.

Séparation du rubidium et du potassium.

La séparation du rubidium et du potassium s'appuie sur ce fait que le chloroplatinate de rubidium est encore moins soluble (plus de huit fois moins soluble) que le chloroplatinate de potassium. Le résidu salin qui contient les deux chlorures, est donc additionné de chlorure de platine, sans cependant aller, à beaucoup près, jusqu'à la précipitation complète du chlorure de potassium, et le précipité est traité par l'eau bouillante à vingt reprises différentes, en employant chaque fois cependant un petit volume d'eau seulement, et les liqueurs ainsi obtenues sont ajoutées de nouveau à la dissolution primitive du résidu salin : il se produit ainsi un précipité qui est traité par l'eau bouillante de la même manière que le premier.

Pendant le cours des traitements par l'eau bouillante, les dissolutions qui étaient d'abord d'une couleur brun-jaunâtre foncé, deviennent tou-

jours plus claires, de sorte que l'on arrive facilement à reconnaître à la coloration claire persistante de la dissolution, le moment où l'on peut cesser les traitements par l'eau bouillante. Aussitôt que, en répétant cette opération, les précipités du résidu salin dissous se dissolvent entièrement par plusieurs traitements successifs au moyen de l'eau bouillante, l'opération peut être considérée comme terminée.

Après que tous les précipités platiniques résultant des traitements par l'eau bouillante ont été réunis et traités encore plusieurs fois ensemble par l'eau bouillante, ils sont desséchés et réduits dans un courant de gaz hydrogène : il reste ainsi comme résidu un mélange de platine et de chlorure de rubidium impur : ce dernier en est séparé au moyen de l'eau. Cette dissolution est étendue, précipitée encore une fois à la température de l'ébullition par le chlorure de platine, et le chlorure de rubidium est retiré du précipité comme précédemment, par la réduction au moyen du gaz hydrogène.

Le chlorure de rubidium ainsi préparé peut être considéré comme pur, lorsque, dans le spectre, les raies spectrales du cæsium et du lithium manquent entièrement et lorsqu'un poids déterminé du sel, décomposé par le nitrate d'argent, donne une quantité de chlorure d'argent qui correspond au poids atomique du métal.

CÆSIUM.

SÉPARATION DU CÆSIUM.

Séparation du cæsium et du sodium.

La séparation du cæsium et du sodium s'opère comme la séparation du potassium et du rubidium au moyen du chlorure de platine.

Séparation du cæsium et du potassium.

La séparation du cæsium et du potassium s'opère de la même manière que celle du rubidium et du potassium.

Séparation du cæsium et du rubidium.

Le précipité qui est obtenu par l'action du chlorure de platine dans la dissolution des chlorures des deux métaux, contient les combinaisons doubles des deux chlorures avec le chlorure de platine. Ces combinaisons doubles ne peuvent pas être séparées immédiatement l'une de l'autre à cause de l'analogie de leurs propriétés. La détermination du cæsium et du rubidium ne peut être opérée que par analyse indirecte, ou bien en employant les deux combinaisons doubles elles-mêmes, en calcinant avec précaution un poids déterminé de ces combinaisons doubles dans

un courant de gaz hydrogène, en déterminant avec exactitude la perte de poids qui est composée du chlore du chlorure de platine, tandis qu'il reste comme résidu du platine pur et un mélange de chlorure de cæsium et de chlorure de rubidium, ou bien en les dissolvant dans l'eau, en déterminant la somme de leur poids par évaporation et la proportion de chlore au moyen du nitrate d'argent.

La séparation du chlorure de cæsium et du chlorure de rubidium peut être opérée en transformant les deux métaux en carbonates [ce qui paraît pouvoir être facilement effectué en traitant par l'acide nitrique et en faisant chauffer les nitrates avec l'acide oxalique (page 5)]. La séparation est opérée ensuite au moyen de l'alcool anhydre, qui ne dissout pas le carbonate de cæsium, mais dissout le carbonate de rubidium. Cette séparation ne réussit cependant qu'avec difficulté, parce que les oxydes de cæsium et de rubidium forment tous deux des sels doubles qui ne paraissent pas être tout à fait insolubles dans l'alcool. *Bunsen* a préféré, par cette raison, décomposer les bases à l'état de sulfates, au moyen de l'eau de baryte, et en transformer environ le cinquième seulement en carbonate par l'évaporation avec du carbonate d'ammoniaque dans une capsule d'argent. L'alcool enlève, à un mélange de cette nature, de l'hydrate d'oxyde de cæsium, en laissant comme résidu du carbonate de rubidium contenant du cæsium. Si l'on répète cinq ou six fois ce traitement, en employant chaque fois aussi peu d'alcool que possible pour opérer la dissolution, on obtient de l'hydrate d'oxyde de cæsium exempt d'hydrate d'oxyde de rubidium ; mais il est difficile d'obtenir de cette manière une séparation même approximative des deux métaux.

Add. à la page 46.

Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, après avoir été desséché, doit être calciné lentement ; lorsqu'il est porté subitement au rouge, il devient gris.

Add. à la page 80.

Si la thiorine a été précipitée d'une dissolution de sulfate de thiorine au moyen de l'hydrate de potasse ou de l'hydrate de soude, elle peut être complètement lavée au moyen de l'eau. Elle ne retient aucune trace de l'oxyde alcalin qui a servi à opérer la précipitation et possède, après la calcination, le même poids qu'avant l'expérience.

La thiorine peut être entièrement précipitée par les hydrates de potasse et de soude, par l'ammoniaque et le carbonate de baryte, de toutes ses dissolutions, à l'exception de celles qui renferment de l'acide tartrique, de l'acide acétique ou d'autres acides organiques analogues non volatils.

Un excès du précipitant ne dissout point de thiorine ; mais le précipité se dissout dans les carbonates alcalins, notamment dans le carbonate d'ammoniaque.

Add. à la page 82.

La meilleure méthode pour séparer la thorine des autres bases qui ne sont pas précipitées de leurs solutions neutres par l'acide oxalique libre, consiste à la précipiter à l'état d'oxalate de thorine, car ce sel est presque insoluble dans les acides libres, notamment dans l'acide chlorhydrique étendu.

La thorine peut donc être séparée très facilement au moyen de l'acide oxalique, non-seulement de la glucine, de l'alumine, de l'oxyde de fer au maximum et du sesquioxyde d'uranium, mais encore des bases fortes, même lorsque les oxalates de ces bases sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, ainsi que cela se présente pour la magnésie, l'oxyde de manganèse au minimum, et peut-être même la chaux.

L'oxalate de thorine n'est pas même soluble dans une liqueur renfermant 10 à 12 pour 100 d'acide chlorhydrique libre.

La séparation de la thorine et des oxydes du cérium est très difficile ; car on ne réussit pas à séparer leurs oxalates au moyen de l'acide chlorhydrique. Jusqu'à présent, on n'a pas encore réussi à séparer avec exactitude le protoxyde de cérium et la thorine, qui se rencontrent ensemble dans le pyrochlore, la monazite et la samarskite.

Wöhler et *Chydenius* ont essayé de séparer approximativement ces deux oxydes.

D'après *Wöhler*, la séparation de ces oxydes peut être opérée en précipitant les deux oxydes par l'ammoniaque, en calcinant et en pressant le précipité préalablement lavé ; ce précipité est ensuite traité par l'acide sulfurique, afin de faire passer les oxydes à l'état de sulfates. Après avoir dissous dans l'eau les sulfates ainsi obtenus, on chauffe jusqu'à l'ébullition la solution acide et concentrée. Il se forme ainsi un coagulum lanugineux, blanc de neige, ressemblant assez au gypse cristallin, qui est tout à fait caractéristique pour la thorine. Le sulfate de thorine ainsi obtenu est filtré rapidement et lavé avec de l'eau bouillante acidulée d'acide sulfurique.

Après l'avoir dissous dans de l'eau à la température ordinaire, on en précipite la thorine par l'hydrate de potasse ou l'ammoniaque. La thorine ainsi obtenue ne renferme point de sesquioxyde de cérium et paraît d'une couleur blanche après la calcination.

La liqueur filtrée renferme le sesquioxyde de cérium qui peut être précipité, d'après la méthode connue, par le sulfate de potasse. Mais le sulfate de cérium renferme encore un peu de thorine qui ne peut être séparée entièrement du sesquioxyde de cérium par cette méthode.

Chydenius a fondé une méthode de séparation des deux oxydes indiqués, sur ce que la thorine peut être précipitée par l'hyposulfate de soude de ses dissolutions sulfuriques ou chlorhydriques neutres ou légèrement acides.

La thorine est précipitée simultanément avec le protoxyde de cérium

dans une dissolution faiblement acide par le sulfate de potasse, les deux oxydes sont séparés ainsi du sesquioxyde de fer et du protoxyde de manganèse. Le précipité est lavé au moyen d'une dissolution de sulfate de potasse, puis dissous dans l'acide chlorhydrique; enfin la thorine et le protoxyde de cérium sont précipités par l'ammoniaque. Après le lavage et la calcination, le précipité est pesé, puis pulvérisé, et enfin traité par l'acide sulfurique.

Quoiqu'il ne se dissolve pas entièrement dans l'acide sulfurique par une digestion prolongée, on obtient par l'addition de l'acide sulfureux une dissolution limpide. Cette liqueur est précipitée de nouveau par l'ammoniaque; le précipité est lavé, puis dissous dans l'acide chlorhydrique, et la dissolution est traitée par l'hyposulfate de soude.

Le tout peut ou bien être laissé très longtemps en repos, ou bien, ce qui vaut mieux, être porté à l'ébullition; il se forme ainsi un précipité composé de la plus grande partie de la thorine mélangée avec du soufre. Ce précipité peut être lavé, sans que l'eau de lavage passe trouble au travers du filtre.

Ce précipité, traité par l'acide chlorhydrique, se dissout avec dégagement d'acide sulfureux, en laissant un dépôt insoluble de soufre.

La liqueur, séparée du précipité, contient le protoxyde de cérium, qui peut alors en être précipité.

Cependant *Chydenius* observe que la thorine ainsi séparée, bien qu'elle soit pure, ne peut être séparée quantitativement d'une manière complète. Le protoxyde de cérium n'est pas précipité par l'hyposulfite de soude.

La thorine doit être séparée de préférence de la zirconite au moyen de l'acide oxalique; en effet l'oxalate de zirconite est soluble dans un excès d'acide oxalique.

Comme, d'après *Chydenius*, les combinaisons du fluorure de thorium avec les fluorures des métaux alcalins, sont insolubles dans l'eau, et que, d'après *Maignac*, les combinaisons correspondantes du fluorure de zirconium sont assez solubles dans l'eau, le premier propose d'utiliser ces propriétés différentes des fluorures de ces métaux pour opérer la séparation de la thorine et de la zirconite, séparation qui cependant serait moins exacte que la séparation des mêmes oxydes au moyen de l'acide oxalique.

Il est incontestable que l'on peut séparer la thorine des acides titanique, stannique, tantalique, niobique et hyponiobique, de la même manière que la zirconite, au moyen de l'acide oxalique en excès.

Add. à la page 139.

Lorsqu'on veut précipiter dans une dissolution acide le sesquioxyde de fer à l'état de succinate de fer, il est très convenable d'ajouter la liqueur d'une quantité d'ammoniaque suffisante pour que cette liqueur paraisse jaune rougeâtre: on ajoute ensuite de l'acétate de soude jusqu'à ce qu'il se produise une coloration rouge foncé, puis du succinate alcali-

lin. Si, dans la liqueur séparée du succinate de fer, on veut déterminer encore l'oxyde alcalin, on emploie de l'acétate d'ammoniaque au lieu d'acétate de soude.

Add. à la page 167.

Dosage de l'oxyde de zinc par méthode volumétrique.

Toutes les méthodes qui ont été proposées pour déterminer l'oxyde de zinc par méthode volumétrique, donnent des résultats qui ne sont pas très exacts, mais qui sont très convenables pour les besoins de l'industrie pour lesquels il n'est pas besoin d'atteindre un grand degré d'exactitude.

On précipite, dans la dissolution préalablement rendue ammoniacale, l'oxyde de zinc au moyen d'un courant de gaz hydrogène sulfuré ou d'une dissolution d'hydrogène sulfuré : on laisse le précipité se déposer dans un endroit chaud et on le lave, sans discontinuer, avec de l'eau chaude (et non avec une dissolution étendue d'hydrogène sulfuré). Dès que l'eau de lavage est entièrement exempte d'hydrogène sulfuré (ce que l'on reconnaît à la couleur brune qu'elle prend par l'addition de l'acétate de plomb, tant qu'il y a de l'hydrogène sulfuré), on porte le filtre avec le précipité dans un verre et on ajoute une dissolution étendue de sesquichlorure de fer, puis de l'acide sulfurique, et enfin de l'eau à la température ordinaire. Il ne se dégage pas de gaz hydrogène sulfuré ; mais le sesquichlorure de fer et le sulfure de zinc se décomposent en protochlorure de fer et en chlorure de zinc, et en même temps il se sépare du soufre : la liqueur doit avoir une couleur jaunâtre, provenant de l'excès de sesquichlorure de fer. On détermine dans la dissolution le protochlorure de fer au moyen du permanganate de potasse (page 137). Deux atomes de fer trouvé correspondent à un atome de zinc (*Schwarz*).

Une autre méthode consiste à précipiter l'oxyde de zinc de sa dissolution ammoniacale au moyen d'une dissolution de sulfure de sodium, d'une force déterminée (obtenue en faisant passer du gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution d'hydrate de soude). Mais comme il n'est pas possible d'observer avec précision la fin de la précipitation, parce que le sulfure de zinc est de couleur blanche et se dépose lentement, on ajoute à la dissolution ammoniacale d'oxyde de zinc 4 gouttes d'une dissolution de sesquichlorure de fer : il se forme ainsi des flocons d'hydrate de sesquioxide de fer qui se rassemblent au fond du vase. Si on introduit alors la dissolution de sulfure de sodium en agitant continuellement, on observe que, dès que le sulfure de sodium commence à être en excès, le sulfure de zinc devient gris ou noir, parce qu'il y a production de sulfure de fer de couleur noire. On ne peut reconnaître ce point convenablement que lorsqu'on a chauffé le tout dès le commencement de la précipitation (*Schaffner*). — Cette méthode est fréquemment employée dans l'analyse des minerais de zinc. Ces minerais, après avoir été calcinés afin de déterminer leur proportion d'eau, sont ordinairement traités par l'acide nitrique

étendu : la plus grande partie du sesquioxyde de fer reste alors insoluble. La dissolution filtrée est sursaturée par l'ammoniaque avec addition de carbonate d'ammoniaque, afin de dissoudre tout l'oxyde de zinc et de précipiter tout l'oxyde de fer dissous : cet oxyde de fer est ensuite lavé avec de l'eau ammoniacale. La dissolution ammoniacale d'oxyde de zinc est traitée de la manière indiquée par une dissolution de sulfure de sodium. — Une méthode meilleure que celle qui vient d'être indiquée, et qui est généralement employée, consiste à neutraliser par le carbonate de soude la dissolution nitrique du minerai, à ajouter de l'acétate de soude et à faire bouillir : l'oxyde de fer est ainsi précipité. La liqueur filtrée contient l'oxyde de zinc : elle est exempte d'oxyde de fer, mais elle peut contenir du protoxyde de manganèse. Elle doit donc être sursaturée par l'ammoniaque et traitée par le sulfure de sodium.

Un heureux perfectionnement de cette méthode est celui qui consiste à reconnaître l'excès de sulfure de sodium en versant goutte à goutte la dissolution sur du papier à filtre qui a été imprégné d'une dissolution de nitroprussianure de sodium. Un petit excès de sulfure de sodium produit une coloration pourpre foncé qui disparaît du reste rapidement et doit par conséquent être observée au premier moment : dans une liqueur très étendue, la coloration paraît rouge fleur de pêcher. Mais comme le sulfure de zinc prend également ainsi une coloration rouge fleur de pêcher, on dispose l'expérience de la manière suivante : Du papier-buvard blanc, mince, après avoir été humecté d'une dissolution de nitroprussianure de sodium qui soit assez concentrée, est étendu sur une assiette de porcelaine un peu large : on place ensuite du papier à filtre bien sec sur le papier réactif humide, puis on met au moyen d'une baguette de verre une goutte de liqueur à essayer en contact avec le papier ainsi disposé. Après avoir soulevé le papier placé supérieurement, on observe si le papier placé inférieurement s'est coloré (*C. Mohr*). — Il est plus simple de mettre sur le papier-buvard une goutte de dissolution de nitroprussianure de sodium, puis, à une petite distance une goutte de la liqueur à essayer avec le sulfure de zinc en suspension. — On peut aussi employer de la même manière un papier humecté d'une dissolution d'acétate de plomb qui prend ainsi une coloration brune (*Fresenius*).

Une méthode de dosage volumétrique de l'oxyde de zinc a été basée encore sur ce fait que, lorsqu'une dissolution d'acétate de zinc, additionnée d'acide acétique, est traitée par le ferricyanure de potassium, tout le zinc est précipité sous la forme d'un précipité jaune-rougeâtre de ferricyanure de zinc : si l'on ajoute ensuite un excès de dissolution d'iode de potassium, 2 atomes de ferricyanure de zinc se transforment en 3 atomes de ferrocyanure de zinc, et il se produit 2 atomes d'acétate de potasse, 1 atome d'acide ferrocyanhydrique, et 2 doubles atomes d'iode deviennent libres, en sorte qu'un double atome d'iode correspond à 3 atomes de zinc. On ajoute à la dissolution d'acétate de zinc additionnée d'acide acétique un petit excès de ferricyanure de potassium en conti-

nuant jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur éclaircie par le repos donne avec une dissolution de protoxyde de fer un précipité bleu : on ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium et on détermine l'iode au moyen de l'hyposulfite de soude dans la liqueur brune dans laquelle le ferrocyanure blanc de zinc se trouve en suspension. La dissolution ne doit contenir aucun autre métal que le zinc (*C. Mohr*).

Add. à la page 196.

La séparation de l'oxyde de cobalt et de la chaux peut très bien être opérée au moyen de l'acide sulfurique étendu et de l'alcool, de la même manière que celle de la magnésie, de l'oxyde de nickel ou de la chaux (pages 50 et 214).

Add. à la page 199.

Lorsqu'on calcine dans un courant de gaz hydrogène le sulfure de nickel obtenu par voie humide, on obtient bien ordinairement un sulfure de nickel dont la composition approche de celle qui est représentée par la formule Ni^2S ; mais cela présente de grandes difficultés, et c'est plutôt accidentellement que l'on obtient un sulfure de cette composition. Par l'action d'une chaleur trop élevée, il se produit un sulfure dans lequel il se trouve moins de soufre : par l'action d'une chaleur moins élevée, il se forme un sulfure dans lequel l'analyse indique plus de soufre. Le sulfure de nickel obtenu contient ordinairement plus de soufre que ne le comporte la formule Ni^2S . — On est donc forcé de déterminer dans les analyses quantitatives le nickel contenu dans le sulfure de nickel précipité par le sulfure d'ammonium en le traitant par l'acide nitrique, par l'eau régale ou par l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse et en précipitant dans la dissolution obtenue l'oxyde de nickel au moyen de l'hydrate de potasse.

Add. à la page 214.

Précipitation du sesquioxyde d'uranium par le sulfure d'ammonium.

On peut précipiter complètement, par le sulfure d'ammonium, le sesquioxyde d'uranium de ses dissolutions dans les acides, après les avoir saturées par l'ammoniaque. L'uranium se précipite complètement lors même qu'il existe dans la dissolution une grande quantité de sels ammoniacaux : il faut seulement en général qu'il ne s'y trouve point de carbonate d'ammoniaque, de carbonates alcalins ou d'acide tartrique. Le précipité est noir : si l'on emploie un grand excès de sulfure d'ammonium, il peut devenir brun ou rouge de sang. Il n'est pas soluble dans un excès de sulfure d'ammonium. On peut, au moyen du sulfure d'ammonium, séparer le sesquioxyde d'uranium de plusieurs oxydes dont la séparation serait sans cela entourée de grandes difficultés ; mais cette méthode présente en outre l'avantage que le précipité peut être bien filtré et bien lavé, sans

que l'eau de lavage passe trouble au travers du filtre, ce qui est souvent difficile pour le sesquioxyde d'uranium précipité par l'ammoniaque. Le lavage du précipité doit être opéré avec de l'eau à laquelle une petite quantité de sulfure d'ammonium a été ajoutée.

Le précipité produit par le sulfure d'ammonium est essentiellement composé de protoxyde d'uranium : lorsque la précipitation a été opérée au moyen d'un grand excès de sulfure d'ammonium, le précipité peut contenir du sulfure d'ammonium, aussi bien que du sulfure de potassium, si ce dernier sel a été employé comme précipitant.

Après la dessiccation, on grille le précipité parce qu'il contient un peu de soufre, et on calcine le résidu du grillage dans un courant de gaz hydrogène en se servant, dans ce but, de l'appareil représenté page 105 ; on obtient ainsi du protoxyde d'uranium pur. Si la dissolution contenait une grande quantité de sels de potasse ou de sels d'autres bases fixes très énergiques ou si la précipitation avait été opérée au moyen du sulfure de potassium, le précipité pourrait contenir une certaine quantité de potasse ou d'autres bases.

Add. à la page 245.

La séparation de l'oxyde d'uranium et des oxydes métalliques qui peuvent être précipités complètement de leurs dissolutions à l'état de sulfures au moyen du sulfure d'ammonium, peut très bien être opérée en ajoutant un excès de carbonate d'ammoniaque à la dissolution à laquelle on a ajouté du sulfure d'ammonium. Tous les oxydes qui sont transformés en sulfures par le sulfure d'ammonium, se déposent sous cette forme, tandis que le sesquioxyde d'uranium, transformé en protoxyde d'uranium, se dissout dans le carbonate d'ammoniaque. On laisse le tout se déposer dans un vase couvert ou mieux dans un ballon bien bouché : on lave le précipité d'abord par décantation avec de l'eau à laquelle on a ajouté une petite quantité de sulfure d'ammonium et de carbonate d'ammoniaque et on le porte enfin sur le filtre. Après que le précipité a été complètement lavé avec de l'eau contenant les parties constituantes indiquées, on décompose dans la liqueur filtrée le carbonate d'ammoniaque par l'action de la chaleur et le sulfure d'ammonium au moyen de l'acide chlorhydrique, puis on transforme au moyen de l'acide nitrique le protoxyde d'uranium en sesquioxyde d'uranium que l'on précipite par l'ammoniaque. Le sesquioxyde d'uranium est transformé par le gaz hydrogène en protoxyde d'uranium (page 244). — Les sulfures sont traités par les méthodes connues.

On obtient de cette manière des résultats très exacts, et on peut séparer le sesquioxyde d'uranium d'un grand nombre de bases, notamment des oxydes du zinc, du fer, du manganèse, du cuivre et du plomb. Si l'on traite de cette manière une dissolution qui, outre le sesquioxyde d'uranium, ne contient que de l'oxyde de zinc, la séparation du sulfure de zinc présente des difficultés, parce que ce sulfure, en filtrant, peut bou-

cher les pores du filtre, ce qui n'a pas lieu lorsque le sulfure de zinc est mélangé avec d'autres sulfures. On doit, dans ce cas, laisser le sulfure de zinc se bien déposer avant de filtrer.

Add. à la page 248.

La séparation du sesquioxyde d'uranium et de la zircone, de même que celle de l'yttria et de la glucine (page 249) au moyen de l'acide tartrique et du sulfure d'ammonium, ne réussit pas, parce que, dans la solution du protoxyde d'uranium, produit par l'action du sulfure, cet oxyde ne peut pas être précipité au moyen des hydrates et des sulfures alcalins. On est forcé de séparer l'oxyde d'uranium de la zircone au moyen du sulfate de potasse, de l'yttria, au moyen de l'acide oxalique, et de la glucine au moyen de l'hydrate de potasse à la température ordinaire.

Add. à la page 249.

La séparation de l'oxyde d'uranium et de la thorine s'effectue mieux au moyen de l'acide oxalique qu'au moyen du sulfate de potasse.

Add. à la page 263.

Suivant *Hoffmann*, la séparation du cuivre et du cadmium est opérée très facilement en précipitant les deux métaux à l'état de sulfures et en enlevant le sulfure de cadmium par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide pour 5 parties d'eau) : le sulfure de cuivre reste sans modification. Cette méthode donne des résultats plus exacts que la séparation au moyen du cyanure de potassium. Mais lorsqu'il n'est pas besoin de précipiter les deux métaux au moyen de l'hydrogène sulfuré, la séparation des deux métaux au moyen du rhodanure de potassium doit être préférée.

Add. à la page 273.

Lorsque l'oxyde d'argent est précipité de sa dissolution au moyen du gaz hydrogène sulfuré à l'état de sulfure d'argent, ce dernier ne reste très longtemps en suspension dans la liqueur (qui ne peut filtrer claire qu'après un temps très long) que lorsque la dissolution est aussi neutre que possible ou ne contient aucun sel étranger. Si l'on ajoute à la dissolution un acide libre, de l'acide nitrique par exemple, ou une dissolution d'un sel quelconque, le sulfure d'argent se rassemble rapidement et peut être filtré clair immédiatement après sa précipitation. Une addition d'ammoniaque libre ne détermine cependant pas la séparation rapide du sulfure d'argent.

Add. à la page 283.

La séparation du mercure à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux après addition d'acide chlorhydrique ne réussit cependant pas dans les dissolutions qui contiennent de l'iode. Dans une dissolution

d'iodure rouge de mercure dans l'acide chlorhydrique ou dans le chlorure de potassium, l'acide phosphoreux ne sépare que de l'iodure rouge ou de l'iodure jaune de mercure : si l'on opère sur une dissolution d'iodure rouge dans l'iodure de potassium, l'acide phosphoreux ne sépare rien de la liqueur à laquelle on a ajouté préalablement de l'acide chlorhydrique et cette liqueur reste claire. Si l'on ajoute de l'acide nitrique à des liqueurs qui contiennent de l'iodure de mercure et de l'acide chlorhydrique, il s'en sépare de l'iode, ce qui se présente à un degré bien plus prononcé lorsqu'on ajoute de l'acide phosphoreux.

Il a déjà été observé, page 106⁹, que le mercure du cyanure de mercure n'est pas précipité complètement à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux après addition d'acide chlorhydrique.

Add. à la page 327.

Claus n'attache que peu de valeur à la méthode proposée par *Deville* et *Debray*, qui consiste à s'assurer de la pureté du ruthenium par sa densité ; car le palladium, le rhodium et le platine ont une densité semblable, et l'on peut avec ces métaux et d'autres métaux moins denses, former des alliages ayant exactement la densité du ruthenium. En outre, la détermination de la densité du ruthenium est si difficile, que *Deville* et *Debray* ne doivent qu'à leur grande habileté d'avoir réussi à amener le métal à l'état dans lequel cette détermination était possible. Cette détermination est donc, pour d'autres chimistes, un critérium difficile.

Nous ne manquons point d'autres moyens faciles à employer pour déceler le ruthenium et éprouver sa pureté. Ces moyens sont surtout : la solubilité du ruthenium dans les fondants alcalins ; la couleur orange de sa dissolution aqueuse, et le précipité noir qui se forme par l'addition d'un acide à cette dissolution.

Deville et *Debray* ne veulent pas reconnaître la valeur de la solubilité du ruthenium dans les fondants alcalins, parce que l'iridium s'y dissout également, mais la dissolution de ce dernier est bleue, et celle du ruthenium est orange.

En outre l'iridium ne se dissout pas dans la potasse sans l'aide d'agents oxydants, tandis que le ruthenium s'y dissout facilement.

La dissolution bleue est envisagée par *Deville* et *Debray* comme une combinaison de potasse avec un oxyde d'iridium renfermant 4 atomes d'oxygène ; ce serait donc une combinaison de même composition que celle de l'acide osmique et de l'acide perruthénique. L'iridium cependant est combiné avec la potasse dans la dissolution sous forme d'acide iridique, IrO^3 .

Add. à la page 335.

D'après *Claus*, la quantité de ruthenium augmente avec celle de l'osmium, et diminue avec celle de l'iridium, dans les différentes espèces de l'osmiure d'iridium.

L'osmiure d'iridium de couleur claire, et fortement brillant, que l'on trouve en écailles et en tables, est très riche en osmium et en ruthenium, tandis que le minerai dendritique est gris foncé moins éclatant, très pauvre en osmium et ne renferme que très peu de ruthenium, qui cependant n'y manque jamais. La présence du ruthenium n'y a pas été décelée, uniquement parce que ce métal est très difficile à reconnaître quand il ne se trouve qu'en petites quantités dans le minerai.

Dans ce cas, la fusion avec l'hydrate de potasse et le salpêtre est insuffisante pour déceler la présence du ruthenium.

La présence du ruthenium est très facile à reconnaître dans les minerais très riches en osmium; car ce dernier favorise la désagrégation du ruthenium, et la masse fondue avec de l'hydrate de potasse et du salpêtre donne une dissolution d'une couleur orangée intense, ne renfermant presque point d'iridium.

Il en est autrement des minerais pauvres en osmium, qui ne renferment, en outre, que peu de ruthenium; selon leur teneur en osmium, ces minerais donnent des dissolutions jaune clair, vert foncé et même bleu, renfermant beaucoup d'iridium à l'état d'iridate de potasse, de sorte que, dans une dissolution bleue, la petite quantité de ruthenium est complètement masquée.

Par une seule fusion du minerai, le ruthenium qui s'y trouve contenu, n'entre point entièrement en dissolution; une partie considérable reste adhérente à l'iridate de potasse non dissous.

Le résultat est encore plus défavorable lorsque, suivant ce qui est proposé par *Deville et Debray*, on sépare d'abord l'osmium (page 338) et l'on fond seulement ensuite l'iridium ruthénifère avec de l'hydrate de potasse et du salpêtre.

Dans les cas où l'on ne peut déceler, ni séparer le ruthenium par la fusion avec l'hydrate de potasse et le salpêtre, *Claus* se sert d'une autre méthode.

Il précipite le ruthenium de la dissolution des chlorures métalliques par l'ammoniaque en petite quantité, en faisant bouillir; cette méthode ne réussit cependant que pour une teneur considérable en ruthenium. Mais on a ainsi l'avantage de pouvoir obtenir, par des cristallisations successives ou des traitements successifs par l'eau, qui éliminent ainsi en grande partie les métaux qui troublent la précipitation, une eau mère riche en ruthenium, dans laquelle on peut, non-seulement déceler, mais encore doser le ruthenium, quoique ce dosage ne puisse être qu'approximatif.

Quant à la désagrégation même de l'osmiure d'iridium, *Claus* trouve que sa méthode, employée déjà depuis quelque temps, et consistant à fondre cet osmiure avec de l'hydrate de potasse et du salpêtre, est infiniment plus avantageuse que celle qui a été proposée par *Deville et Debray*, dans laquelle ces derniers chimistes désagrègent l'osmiure d'iridium par le peroxyde de baryum; en effet, ce dernier réactif, de même que le

chlorate de potasse proposé par *Fritzsche*, et le nitrate de baryte, perd son oxygène trop facilement et bien avant que la désagrégation énergique du minerai par l'oxydation à une chaleur rouge intense commence.

Le salpêtre, au contraire, ne cède son oxygène que lentement; en même temps il donne une masse fondue, liquide, qui peut être versée et coupée hors du creuset, sans qu'il se produise aucune perte.

Deville et *Debray* motivent l'emploi du peroxyde de baryum, principalement sur ce qu'on peut bien mieux séparer la baryte que la potasse après la désagrégation.

Cependant il n'en n'est point ainsi; car en précipitant la baryte par l'acide sulfurique, le sulfate de baryte précipité entraîne avec lui des portions de métaux platiniques, qui ne peuvent pas être séparées de ce précipité.

Le sulfate de baryte, même lorsque, par le lavage, on est arrivé à l'obtenir complètement blanc, renferme cependant encore une quantité considérable d'iridium, ou d'autres métaux platiniques, et devient gris après la calcination. Il est donc nécessaire d'éliminer les métaux platiniques de leur dissolution, si l'on veut doser l'acide sulfurique.

Add. à la page 418.

R. Schneider a proposé une méthode convenable et facile pour déterminer l'antimoine par méthode volumétrique. Ce procédé est basé sur ce que le sulfure d'antimoine, lorsqu'il est précipité par l'hydrogène sulfuré des dissolutions d'oxyde d'antimoine ou d'acide antimonique, dégage par l'action de l'acide chlorhydrique bouillant 3 atomes d'hydrogène sulfuré pour un double atome d'antimoine. On peut donc déterminer la quantité d'hydrogène sulfuré et en déduire la quantité d'antimoine.

La détermination de l'hydrogène sulfuré est opérée au moyen d'une dissolution d'iode. On a élevé à plusieurs reprises des doutes contre ce mode de détermination qui ne présente pas le même degré d'exactitude et de précision que peut atteindre la détermination de l'acide sulfureux par le même procédé. Cette méthode peut cependant donner des résultats assez exacts et convenables en observant certaines conditions. Ces conditions sont que la dissolution d'hydrogène sulfuré soit aussi étendue qu'elle l'est ordinairement dans la détermination de l'acide sulfureux, que l'on emploie, pour l'étendre, de l'eau complètement privée d'air et que l'expérience soit effectuée aussi rapidement que possible. La coloration rouge qui se produit momentanément par l'addition d'une dissolution d'iode à une dissolution d'hydrogène sulfuré à laquelle on n'a pas ajouté de dissolution d'amidon, est faible pour une liqueur très étendue, disparaît rapidement et n'empêche pas la production bien nette de la réaction de l'iode sur l'amidon.

La manière d'opérer est la suivante: Le précipité de sulfure d'antimoine qui a été produit dans une dissolution d'antimoine additionnée d'acide tartrique, est recueilli sur un filtre de papier fin et lavé complètement,

en ayant soin de terminer le lavage au moyen d'eau chaude. Lorsque le filtre est légèrement desséché, on l'allonge en le tirant légèrement, afin de pouvoir le faire passer commodément par le col du ballon; on y verse une quantité suffisante d'acide chlorhydrique qui a été étendu d'une petite quantité d'eau et on chauffe. Le récipient contient une dissolution étendue d'ammoniaque.

Lorsque la dissolution est terminée, la liqueur contenue dans le récipient doit présenter encore une réaction alcaline. On l'y laisse assez longtemps pour qu'elle se refroidisse complètement: elle est alors introduite dans le vase gradué et étendue rapidement d'eau privée d'air, de manière à former 1 litre ou un demi-litre. On mesure une portion de cette dissolution, environ $1/5^e$ ou $1/10^e$. On introduit cette liqueur dans un verre; on l'étend d'un volume égal ou d'un volume double d'eau privée d'air, et, après avoir introduit dans la liqueur une bande de papier de tournesol, on verse de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'il se produise une faible réaction acide. On ajoute alors la dissolution d'amidon et on opère tout de suite la détermination au moyen de la dissolution d'iode.

On obtient un degré d'exactitude plus grand que par la méthode indiquée, en recueillant dans une dissolution d'arsénite de soude le gaz hydrogène sulfuré qui se dégage par la décomposition et en déterminant le reste de l'acide arsénieux au moyen d'une dissolution d'iode. On se sert, pour cela, du même appareil que précédemment. On met dans le récipient une dissolution aqueuse d'acide arsénieux à laquelle on a ajouté une dissolution de soude pure jusqu'à ce qu'elle présente une réaction neutre ou faiblement alcaline. On dispose le tout pour que cette dissolution ait une force telle qu'un centimètre cube contienne environ $0^{\text{sr}},005$ ou $0^{\text{sr}},006$ d'acide arsénieux et on la compare avec une dissolution d'iode dont la proportion d'iode est exactement connue. Le gaz chlorhydrique qui se dégage avec le gaz hydrogène sulfuré, fait prendre rapidement à la dissolution une réaction acide, et il se produit tout de suite une séparation de sulfure d'arsenic. La décomposition de l'hydrogène sulfuré est rapide et complète. Le chlorure d'antimoine ne passe pas à la distillation et ne se rend pas dans le récipient lorsque la distillation n'a pas été continuée inutilement pendant trop longtemps. Il ne se forme pas non plus, par l'action de l'acide chlorhydrique bouillant sur le filtre, des substances organiques volatiles qui pourraient exercer sur la dissolution d'iode une action réductrice.

Aussitôt que la liqueur du récipient est refroidie, on l'introduit dans le vase gradué et on y ajoute une petite quantité d'acide tartrique. On verse une portion déterminée de la liqueur filtrée sur un filtre qui n'a pas été préalablement humecté, et, après l'avoir saturée par le bicarbonate de soude, on y détermine la quantité d'acide arsénieux au moyen d'une dissolution d'iode.

Les autres sulfures qui sont décomposés par l'acide chlorhydrique bouillant, peuvent aussi être analysés de la même manière.

Add. à la page 488.

Scheibler, dans un grand travail, a soumis à un essai attentif les méthodes qui ont été employées jusqu'ici pour séparer complètement l'acide tungstique des oxydes alcalins, et il a fait ressortir les conditions qui sont nécessaires pour obtenir un résultat exact. Il recommande surtout trois méthodes.

La méthode la plus ancienne dont se servait *Scheele*, consiste à traiter par un excès d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique la dissolution alcaline d'acide tungstique ou le sel alcalin solide préalablement réduit en poudre, à évaporer le tout jusqu'à siccité, à verser de l'eau sur le résidu et à séparer du sel alcalin, par filtration de la dissolution, l'acide tungstique qui a été mis en liberté. -- On a déjà observé, page 479, que cette méthode ne donne pas des résultats exacts et que l'acide tungstique mis en liberté retient encore de petites quantités de l'oxyde alcalin, ainsi que de l'acide employé. Mais *Scheibler* a montré par expérience qu'on obtient un résultat exact lorsqu'on traite à plusieurs reprises par un excès d'acide chlorhydrique la dissolution ou le sel réduit en poudre fine, lorsqu'on évapore chaque fois le tout jusqu'à complète siccité et lorsqu'on maintient pendant quelque temps le résidu de la dessiccation au bain-marie à une température de 110 à 120 degrés. Les masses qui se sont agglomérées en grumeaux, doivent être divisées avec soin après chaque évaporation avant le traitement par une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, et on doit opérer ici comme pour la séparation de l'acide silicique dans ses dissolutions acides. Le lavage de l'acide doit être opéré avec de l'eau qui contient une petite quantité de chlorure d'ammonium ou mieux d'acide chlorhydrique.

La seconde méthode est celle de *Berzelius*, qui a été décrite page 480. *Scheibler* conseille d'ajouter quelques gouttes d'ammoniaque après la précipitation du tungstate de protoxyde de mercure, en continuant jusqu'à ce que le précipité blanc devienne brun noir et de le laver, ainsi que cela a déjà été remarqué précédemment, avec de l'eau qui contienne une très petite quantité de nitrate de protoxyde de mercure.

La troisième méthode a été indiquée d'abord par *Margueritte*. On ajoute un excès d'acide sulfurique étendu à la dissolution du sel alcalin; on évapore au bain-marie; on calcine légèrement le résidu jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique soit chassé : on le traite par l'eau et on sépare l'acide tungstique, resté insoluble, de la dissolution du sulfate acide d'oxyde alcalin. On doit observer ici que l'excès d'acide sulfurique doit être chassé au moyen d'une très faible élévation de température, parce qu'à une température plus élevée, l'acide tungstique chasse l'acide sulfurique du sel alcalin produit. Si, en outre, la quantité de l'oxyde alcalin est trop considérable par rapport à celle de l'acide tungstique, comme cela se présente lorsqu'on a décomposé la combinaison tungstique par la fusion avec le carbonate alcalin, cette méthode ne doit pas être em-

ployée, parce qu'en présence de la grande quantité de sulfate acide d'oxyde alcalin qui se produit, l'oxyde alcalin ne peut pas enlever l'acide sulfurique à l'acide tungstique, même lorsque la température ne s'est élevée que jusqu'à la fusion du sel, comme il ressort de ce qui a été dit page 481, relativement à la manière dont le sulfate acide de potasse se comporte à l'égard des combinaisons de l'acide tungstique. — D'après les expériences de *Scheibler*, cette méthode est applicable aux tungstates alcalins. On doit cependant opérer le lavage de l'acide tungstique, mis en liberté, avec de l'eau qui contienne une très petite quantité d'acide sulfurique. Vers la fin, on humecte l'acide tungstique au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique, on le dessèche, puis on le calcine. L'acide tungstique qui se sépare dans cette méthode, présente une grande tendance à se désoxyder légèrement par la calcination, en prenant une couleur bleu-verdâtre qui, toutefois, est presque sans influence sur le résultat des pesées et qui a peut-être sa raison d'être dans un changement de l'état d'agrégation de l'acide.

On obtient, par ces trois méthodes, des résultats très exacts : la méthode dans laquelle on emploie le nitrate de protoxyde de mercure, donne cependant le résultat le plus exact, tandis que les deux autres donnent un résultat qui est au-dessous de la vérité.

On doit encore observer ici que la base, séparée de l'acide tungstique par l'une ou l'autre méthode, doit toujours être analysée après avoir été pesée, pour s'assurer si elle ne contient pas d'acide tungstique, ce que l'on reconnaît facilement à ce que le zinc métallique produit une coloration bleue dans la dissolution de la base préalablement acidulée.

Add. à la page 552.

Il est un peu difficile de séparer complètement par la calcination avec du soufre l'arsenic des combinaisons de l'acide arsénique avec les oxydes de nickel et surtout avec l'oxyde de cobalt. Mais, en mélangeant avec du soufre les sulfures qui ont été obtenus par une première opération et en les continuant ensuite au contact de l'air, on réussit bien plus complètement, pour les combinaisons du nickel que pour les combinaisons du cobalt, à séparer l'arsenic au moyen du soufre.

Il n'est pas possible non plus de séparer complètement et facilement l'arsenic, par la calcination avec du soufre, dans les combinaisons naturelles du nickel et du cobalt avec l'arsenic. Cela ne réussit notamment pas pour le cobalt arsenical (*speiskobalt*), ni pour le cobalt gris (*glanzkobalt*), ainsi qu'on l'a déjà indiqué dans le cours de cet ouvrage. Mais lorsqu'on a préalablement oxydé ces combinaisons, on réussit très bien à en séparer l'arsenic en les calcinant avec du soufre.

Add. à la page 554.

On ne peut pas réussir à décomposer complètement l'arséniate d'argent par le gaz hydrogène à une température rouge ; tout l'arsenic ne

peut pas être chassé de cette manière : l'argent qui reste comme résidu, contient encore 1 à 2 pour 100 d'arsenic. L'argent retient une quantité presque aussi grande d'arsenic lorsque, après avoir mélangé l'arséniate d'argent avec du soufre, on le calcine au rouge dans un courant de gaz hydrogène.

Add. à la page 621.

Suivant *Fordos* et *Gélis*, ainsi que suivant *Buignet* et *Gillis*, le permanganate de potasse ne peut pas être employé pour transformer complètement en acide sulfurique plusieurs combinaisons du soufre, et notamment quelques acides du soufre comme l'acide sulfureux. L'acide sulfureux détermine, dans les dissolutions acides de permanganate de potasse, d'abord une séparation de peroxyde de manganèse avec production d'acide sulfurique, et ce dernier produit avec l'acide sulfureux de l'acide hyposulfurique qui n'est pas transformé par le permanganate de potasse en un degré supérieur d'oxydation. Dans les dissolutions alcalines, il se produit cependant une transformation complète en acide sulfurique. — Le permanganate de potasse peut cependant être employé pour l'oxydation du soufre de la poudre à tirer (page 971).

Add. à la page 669.

La séparation de l'acide sélénique et de l'acide sulfurique ne peut pas être effectuée en combinant les deux acides avec la baryte et en traitant à la température ordinaire le mélange des sels de baryte par une dissolution de carbonate de potasse. Bien que le séléniate de baryte soit seul décomposé complètement par cette dissolution à la température ordinaire et que le sulfate de baryte ne soit, pour ainsi dire, pas décomposé, la présence du dernier est un obstacle à la décomposition complète du premier. Le mélange n'est, pour ainsi dire, pas attaqué par le bicarbonate de potasse à la température ordinaire.

Add. à la page 799.

Les combinaisons du chlore avec le tungstène, les chlorures purs aussi bien que les oxychlorures, peuvent, suivant *Blomstrand*, être analysées avec une exactitude suffisante en les décomposant par l'action très prolongée de l'eau. Les oxychlorures sont facilement décomposés par l'eau ; on laisse reposer le tout pendant quelque temps à la température ordinaire et on sépare l'acide tungstique par filtration. Pendant le lavage, l'acide tungstique présente une grande tendance à passer à l'état laiteux au travers du filtre. Mais lorsqu'on a laissé reposer pendant quelque temps la liqueur trouble, l'acide tungstique se dépose à un état qui permet de le filtrer. Les chlorures sont plus difficiles à décomposer : ils exigent plusieurs jours pour être complètement décomposés. Ils donnent souvent avec l'eau une véritable dissolution qui laisse du reste l'acide tungstique se déposer complètement au bout de plusieurs jours. Dans

la liqueur filtrée, on précipite l'acide chlorhydrique au moyen du nitrate d'argent.

Add. à la page 975. ' .

Pour séparer dans les différentes modifications du fer le carbone sans en perdre, *Weyl* emploie un courant galvanique qui détermine la dissolution du fer. Le morceau de fer à analyser est considéré comme électrode positif et plongé dans l'acide chlorhydrique étendu : le fer est ainsi dissous à l'état de protochlorure en laissant un résidu de charbon, sans qu'il se produise aucun dégagement de gaz, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène à l'électrode négatif. Mais, sous l'influence d'un courant énergétique, le fer présente une grande tendance à devenir passif : il s'en dégage, dans ce cas, du chlore qui, dans ces circonstances, peut entrer en combinaison avec le charbon. Par l'action du courant électrique, il se sépare, au pôle négatif, du charbon, et il se produit alors une perte de charbon qui peut être évitée en régularisant l'intensité du courant, de manière qu'il se produise seulement du protochlorure de fer et jamais du sesquichlorure. On arrive à ce résultat en maintenant les électrodes à une distance convenable l'un de l'autre et en employant seulement un élément de *Bunsen* ou de *Grove*. De cette manière, le fer ne passe pas à l'état passif et se dissout sous forme de protochlorure en laissant comme résidu du charbon qui affecte la forme du fer employé lorsqu'on a employé de la fonte. Le morceau de fer à analyser est tenu au moyen d'une pince à extrémités de platine dans laquelle vient se terminer le fil positif qui plonge dans l'acide seulement autant qu'il est nécessaire pour que les points de contact entre la pince et le fer ne soient pas humectés par l'acide, parce que, s'il en était autrement, tout le phénomène de dissolution serait modifié très rapidement par le charbon qui s'est séparé entre les extrémités de platine et le fer. Le petit morceau de fer, tenu entre les extrémités de platine de la pince, qui reste sans modification jusqu'à la surface de l'acide, est séparé du charbon qui s'y trouve adhérent après la complète dissolution de l'autre portion qui était plongée dans l'acide, et son poids est déterminé. Le charbon même qui s'est séparé, est recueilli sur un filtre d'amiante, et desséché dans un courant d'air, puis, après avoir été mélangé avec de l'oxyde de cuivre, il est transformé en acide carbonique par la combustion dans un courant de gaz oxygène et pesé sous cette forme.

Cette méthode donne des résultats très exacts et présente encore le grand avantage que le fer à analyser n'a pas besoin d'être pulvérisé.

Add. à la page 1022.

Au lieu de borax, on peut, pour déterminer l'acide carbonique dans les carbonates, et notamment dans les carbonates alcalins, employer avec avantage le bichromate de potasse. Le carbonate à analyser est placé au fond d'un creuset de platine un peu spacieux, muni d'un couvercle

concave : après avoir déterminé son poids, on le recouvre de 4 à 5 fois autant de bichromate de potasse préalablement fondu ; on chauffe très faiblement ; on pèse de nouveau et on chauffe d'abord très légèrement ; puis, lorsque toute effervescence sensible a cessé, on élève la température jusqu'au rouge très sombre, à peine discernable : on opère du reste entièrement comme pour la décomposition des nitrates au moyen du bichromate de potasse (voy. l'addendum à la page 1099). La perte de poids indique exactement la quantité d'acide carbonique contenue dans le carbonate employé. — On peut, avec le même succès, employer l'acide silicique pour déterminer l'acide carbonique dans les carbonates.

Add. à la page 1099.

Au lieu de borax, il est plus convenable d'employer, pour la détermination de l'acide nitrique dans les nitrates, et notamment dans les nitrates alcalins, le bichromate de potasse dont l'emploi dans ce but a été proposé d'abord par *Persoz*. On opère, dans ce cas, de la manière suivante : Le nitrate alcalin est pesé dans un creuset de platine un peu spacieux, muni d'un couvercle concave et fondu à une chaleur très peu élevée. Après le refroidissement, on place sur le culot deux fois et demie autant de bichromate de potasse préalablement fondu ; on chauffe très légèrement et on pèse. On chauffe très faiblement, afin que la décomposition ne s'opère pas trop rapidement, parce que la masse peut se boursouffler et qu'il peut s'y produire des projections. Lorsqu'on ne peut plus observer aucun dégagement de gaz, on élève la température, mais seulement jusqu'au rouge à peine sensible. Comme il n'est pas possible d'éviter les soubresauts, on ne doit pas soulever le couvercle pendant qu'on le chauffe, mais on doit le chauffer par en haut au moyen d'une lampe à gaz, afin que les matières fondues, adhérentes au couvercle, puissent couler de nouveau dans le creuset. Après le refroidissement, on soulève le couvercle pour laisser entrer de l'air. Si, après avoir déterminé ensuite le poids du creuset, on le chauffe de nouveau, on trouve que, par la seconde calcination, le creuset n'a pas changé de poids.

La détermination de l'acide nitrique au moyen du bichromate de potasse doit surtout être employée pour l'analyse des nitrates alcalins, parce qu'un mélange de chlorures alcalins et de sulfates alcalins est alors sans influence sur la détermination exacte de l'acide nitrique. Il ne se forme jamais de trace d'oxyde de chrome par la fusion, même en présence des chlorures, lorsqu'il ne s'échappe pas du creuset sur la paroi extérieure, par les interstices laissés par le couvercle, une petite quantité de son contenu qui vienne en contact avec les gaz combustibles de la lampe. La perte de poids qui se produit par la fusion, représente très exactement la quantité d'acide nitrique du sel employé.

Au lieu de bichromate de potasse, on peut employer, pour la détermination de l'acide nitrique dans les nitrates l'acide silicique dont on mêle quatre à six parties à une partie du nitrate. On calcine le mélange à

une chaleur rouge à peine visible : la perte de poids donne avec une très grande exactitude la quantité de l'acide nitrique (*Reich*).

Add. à la page 1190.

Bien que l'appareil de *Liebig* ait rendu d'éminents services à la chimie scientifique, il présente cependant, suivant *Mulder*, quelques inconvénients. Si l'acide carbonique passe, avec trop de rapidité, même pendant quelques instants seulement, au travers de l'appareil, il n'a pas eu le temps d'être absorbé complètement par la dissolution de potasse. *Mulder* emploie, par cette raison, un autre appareil. Le tube à combustion est mis en communication avec un tube ordinaire à chlorure de calcium qui sert à la détermination de l'eau produite. A ce tube est adapté un petit tube en U, contenant 6 à 10 gouttes d'acide sulfurique concentré, qui communique avec un tube en U plus grand, dont les 7/8^{es} sont remplis de chaux sodée, mais dont le dernier 1/8^e contient du chlorure de calcium. Enfin ce tube communique encore avec un petit tube à potasse qui ne sert du reste qu'à se mettre à l'abri de l'influence de l'air, et qui, par suite, n'a pas besoin d'être pesé.

Le tube à chlorure de calcium et le petit tube en U contenant de l'acide sulfurique sont pesés ensemble.

Toute l'eau produite est absorbée par le chlorure de calcium : le petit tube contenant de l'acide sulfurique concentré, ne sert qu'à faire connaître la marche de l'opération. On n'a donc besoin que d'un très petit tube : ce tube contient une quantité suffisante d'acide sulfurique lorsque le courant de gaz peut être observé. Dans une bonne opération, le poids de ce petit tube n'augmente pas ou n'augmente que de 0^{es},001. L'acide sulfurique contenu dans ce petit tube est entremêlé de petits morceaux de verre. Il peut être employé à un très grand nombre d'expériences, lorsqu'on a bien soin de le fermer chaque fois aussitôt après s'en être servi. Comme l'acide sulfurique concentré bouillonne par l'action du courant de gaz, on doit conseiller de placer, au-dessus des morceaux de verre, un tampon d'amiante.

L'acide sulfurique reste incolore après l'opération lorsqu'elle a été bien conduite ; mais il prend une coloration brune lorsque le courant de gaz a passé trop rapidement : la combustion de la substance à analyser a donc été légèrement incomplète.

L'acide carbonique a été complètement absorbé par la chaux sodée contenue dans le grand tube en U. Mais pour qu'il ne s'évapore aucune trace de cette eau, le dernier 1/8^e de ce tube est rempli de chlorure de calcium. La chaux sodée et le chlorure de calcium doivent être employés en gros morceaux. On ne doit jamais négliger d'employer le chlorure de calcium simultanément avec la chaux sodée : en effet, en absorbant l'acide carbonique, la chaux sodée s'échauffe, et l'eau qui a pu être séparée de la chaux sodée par volatilisation, doit être retenue dans ce même tube.

On emploie pour une analyse une quantité de chaux sodée assez grande pour que le poids du tube en U contenant la chaux sodée et le chlorure de calcium, s'élève à environ 40 grammes. On peut employer un tube de cette nature, plus d'une fois, comme l'appareil à potasse ordinaire, mais on adapte alors, pour plus de sûreté, un deuxième tube, disposé comme le premier, dont le poids doit alors être déterminé séparément, et l'on peut se servir du premier tube jusqu'à trois fois.

Lorsque, pour opérer la combustion, on a employé un courant de gaz oxygène, ce dernier doit naturellement aussi, dans cette méthode de combustion, être remplacé par de l'air atmosphérique avant la pesée des tubes, ou bien on doit, avant la combustion, faire passer du gaz oxygène sec dans l'appareil et peser alors les tubes.

L'emploi de la chaux sodée dans l'analyse organique élémentaire présente le grand avantage que la combustion peut être opérée en un temps incomparablement plus court : en effet, un courant rapide d'acide carbonique est complètement absorbé. Une demi-heure suffit pour chaque combustion. Si l'on désire encore abréger le temps, on doit augmenter la quantité d'oxyde de cuivre qui se trouve dans le tube à combustion avant le mélange de bioxyde de cuivre et de substance organique. On ne doit pas placer avant le mélange une couche de bioxyde de cuivre d'une longueur moindre que 2 décimètres. *Mulder* conseille en outre de ne pas produire un canal dans le tube à combustion en le secouant ; en effet, cela occasionne une combustion moins complète et détermine la production d'hydrogènes carbonés volatils. Mais comme ces hydrogènes carbonés colorent l'acide sulfurique concentré en brun, on reconnaît immédiatement que l'analyse doit donner un résultat erroné.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS L'ANALYSE QUANTITATIVE

(PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE DES CORPS SIMPLES).

ALUMINIUM. — Dosage de l'aluminium, 60.

ALUMINE. — Dosage de l'alumine, 60.

Séparation de l'alumine, 64. — de l'alumine et de la magnésie, 64. — de la chaux, 69. — de la magnésie et de la chaux, 72. — de la strontiane, 73. — de la baryte, 74. — des oxydes alcalins, 74. — de la magnésie, de la chaux et des oxydes alcalins, 74. — de la glucine, 76. — de la thoriane, 82. — de l'yttria, 86. — des oxydes de cerium, 93. — de la zircone, 101. — du protoxyde de manganèse, 121. — du protoxyde de manganèse et de la magnésie, 127. — du protoxyde de manganèse, de la magnésie et de la chaux, 128. — du sesquioxyde de fer, 148. — de l'oxyde de zinc, 173. — de l'oxyde de cobalt, 192. — de l'oxyde de nickel, 213. — de l'oxyde de cadmium, 216. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de bismuth, 242. — des oxydes de l'uranium, 250. — de l'oxyde de cuivre, 264. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes du mercure, 304. — du bioxyde d'étain, 401. — des oxydes de l'antimoine, 429. — de l'acide titanique, 449. — de l'acide tantalique, 464. — de l'acide hyponiobique, 475. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 487. — de l'acide molybdique, 497. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 519. — des acides de l'arsenic, 556. — des acides du tellure, 596. — des acides du selenium, 612. — de l'acide sulfurique, 660. — de l'acide phosphorique, 729, 708. — des acides phosphoreux et hypophosphoreux, 751 et 753. — de l'acide silicique, 852, 857 et 865. — de l'acide borique, 943 et 950. — de l'acide oxalique, 1009. — de l'acide nitrique, 1083 et suivantes.

Détermination de l'alumine dans les eaux minérales, 1133.

AMMONIUM. — Dosage de l'ammonium, 1153.

AMMONIAQUE. — Dosage de l'ammoniaque, 1153. — Dosage de l'ammoniaque à l'état de chlorure d'ammonium et par méthode volumétrique, 1153. — à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque, 1154. — par voie humide par la décomposition des sels ammoniacaux au moyen des bases fortes, 1156. — par voie sèche par la décomposition des sels ammoniacaux, 1158. — de l'ammoniaque en volume, 1159. — de l'ammoniaque au moyen du volume de l'azote qu'elle contient, 1159. — de l'ammoniaque au moyen de la perte produite par la calcination, 1161.

Dosage de l'eau dans les sels ammoniacaux, 1158.

Détermination de l'ammoniaque dans les eaux minérales, 1131.

Séparation de l'oxyde d'ammonium, de la potasse et des autres oxydes alcalins, 1162.

ANTIMOINE. — Dosage de l'antimoine et de ses combinaisons oxygénées, 406 et 1220.

Séparation de l'antimoine et de ses autres métaux, 418. — de l'antimoine et de l'étain, 418. — du mercure, 423. — de l'argent, 423. — du cuivre, 423. — du bismuth, 423. — du plomb, 423. — du cadmium, 423. — du cobalt, 423 et 428. — du nickel, 428. — du zinc, 423 et 428. — du fer, 423 et 428. — du manganèse, 423 et 428. — de l'or, 423. — du platine, 423. — de l'uranium, 428. — de l'arsenic, 570. — du tellure, 596 et 597. — du selenium, 610 et 614. — soufre, 634. — du chlore, 784 et 794. — du chlore et du soufre, 795.

ACIDE ANTIMONIEUX. — Dosage de l'acide antimoneux, 406.

Séparation de l'acide antimoneux et des oxydes de l'étain, 418. — des oxydes du mercure, 423. — de l'oxyde d'argent, 423. — de l'oxyde de cuivre, 423. — de l'oxyde de bismuth, 423. — de l'oxyde de plomb, 423. — de l'oxyde de cadmium, 423. — de l'oxyde de cobalt, 423 et 428. — du protoxyde de manganèse, 423 et 428. — des oxydes de l'uranium, 428. — de l'oxyde de nickel, 428. — de l'acide titanique, 438. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 510. — des acides de l'arsenic, 550. — des acides du tellure, 598. — des acides du selenium, 610. — de l'acide phosphorique, 722.

ACIDE ANTIMONIQUE. — Dosage de l'acide antimonique, 406.

Séparation de l'acide antimonique et de l'acide antimoneux, 431.

ARGENT. — Dosage de l'argent, 268 et 1247. — Dosage de l'argent dans les alliages, 278.

Séparation de l'argent et du cuivre, 275 et 278. — du mercure, 293. — du palladium, 318. — du platine, 348. — de l'or, 376. — de l'or et du platine, 381. — de l'étain, 395. — de l'antimoine, 423. — de l'arsenic, 553. — du tellure, 593 et 597. — du selenium, 607, 614 et 632. — du soufre, 632. — du chlore, 801.

OXYDE D'ARGENT. — Dosage de l'oxyde d'argent, 268.

Séparation de l'oxyde d'argent et de l'oxyde de cuivre, 275. — des oxydes de l'uranium, 277. — de l'oxyde de bismuth, 275. — de l'oxyde de plomb, 276. — de l'oxyde de cadmium, 277. — de l'oxyde de nickel, 277. — de l'oxyde de cobalt, 277. — de l'oxyde de zinc, 277. — de l'oxyde de fer, 277. — de l'oxyde de manganèse, 277. — des oxydes terreux, 277. — des oxydes alcalins, 277. — du bioxyde de mercure, 293. — du protoxyde de mercure, 293. — de l'oxyde de platine, 348. — de l'oxyde d'or, 376. — des oxydes de l'étain, 395. — des oxydes de l'antimoine, 423. — de l'acide titanique, 440. — de l'acide tantalique, 462. — de l'acide hyponiobique, 474. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 479. — de l'acide molybdique, 494. — de l'acide vanadique, 499. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 510. — des acides de l'arsenic, 550. — des acides du tellure, 593. — des acides du selenium, 607. — de l'acide sulfurique, 632. — de l'acide phosphorique, 722. — de l'acide phosphorique, de l'acide arsenique et de l'oxyde d'argent, 723. — de l'acide silicique, 840 et suivantes. — de l'acide borique, 495. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1083 et suivantes.

ARSENIC. — Dosage de l'arsenic, 526.

Séparation de l'arsenic et des métaux par la calcination avec du soufre dans un courant de gaz hydrogène, 550 et 1223. — de l'arsenic dans ses alliages avec les autres métaux, 560. — de l'arsenic et du nickel, 540 et 1223. — du cobalt, 540 et 1223. — du zinc, 540. — du fer, 540. — du manganèse, 540. — du mercure, 560. — de l'argent, 560. — du cuivre, 560. — du bismuth, 560. — du plomb, 560. — du cadmium, 560. — de l'étain, 560. — de l'antimoine, 570. — de l'antimoine et de l'étain, 578. — du tellure, 596. — du selenium, 611. — du soufre, 631. — du chlore, 789.

ACIDE ARSÉNIEUX. — Dosage de l'acide arsénieux, 526. — à l'état de sulfure d'arsenic, 530. — au moyen du sesquichlorure d'or, 536. — au moyen des dissolutions de plomb, 536.

Séparation de l'acide arsénieux et des oxydes métalliques par la calcination avec du soufre dans un courant de gaz hydrogène, 550. — de l'acide arsénieux et de l'oxyde de chrome, 540. — de l'acide titanique, 540. — des oxydes de l'uranium, 540. — de l'oxyde de nickel, 540. — de l'oxyde de cobalt, 540. — de l'oxyde de zinc, 540. — de l'oxyde de fer, 540. — du protoxyde de manganèse, 540. — des oxydes terreux, 540. — des oxydes alcalins, 559. — des oxydes du mercure, 553. — de l'oxyde d'argent, 553. — de l'oxyde de cuivre, 553. — de l'oxyde de bismuth, 553. — de l'oxyde de plomb, 553. — de l'oxyde de cadmium, 553. — de l'alumine, 556. — des oxydes de l'étain, 550 et 560. — des oxydes de l'antimoine, 560 et 560. — de l'acide arsénique, 580. — des acides du

tellure, 596. — des acides du selenium, 611. — de l'acide sulfurique, 670. — de l'acide phosphorique, 719 et 723.

ACIDE ARSÉNIQUE. — Dosage de l'acide arsénique, 526. — à l'état de sulfure d'arsenic, 530. — au moyen du sesquichlorure d'or, 536. — au moyen des dissolutions de plomb, 536. — au moyen du fer, 537. — au moyen du sesquioxyde d'uranium, 539.

Séparation de l'acide arsénique et des bases fortes au moyen du nitrate de protoxyde de mercure, 546. — de l'acide sulfurique et des bases au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool, 549. — de l'acide arsénique et des oxydes métalliques par la calcination avec du soufre dans un courant de gaz hydrogène, 550. — de l'acide arsénique et de l'alumine, 556. — de l'oxyde de plomb, 557. — de la chaux, 557. — de la strontiane, 557. — de la baryte, 557. — de l'acide arsénieux, 580. — de l'acide sulfurique, 670. — des combinaisons du chlore, 808, — des acides de l'arsenic dans les eaux minérales, 1134.

AZOTE. — Voy. **NITROGÈNE.**

BARYUM. — Dosage du baryum, 23.

BARYTE. — Dosage de la baryte, 23.

Séparation de la baryte et des oxydes alcalins, 25. — de la strontiane, 27. — de la chaux, 37. — de la chaux et de la strontiane, 40. — de la magnésie, 51. — de la magnésie et de la strontiane, 51. — de la magnésie, de la strontiane et de la chaux, 51. — de l'alumine, 74. — de la glucine, 80. — de l'yttria, 87. — des oxydes du cerium, 93. — de la zircone, 102. — du protoxyde de manganèse, 129. — de l'oxyde de fer, 154. — de l'oxyde de zinc, 176. — de l'oxyde de cobalt, 196. — de l'oxyde de nickel, 215. — de l'oxyde de cadmium, 216. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de bismuth, 242. — des oxydes de l'uranium, 251. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 267. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes du mercure, 364. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 402. — des oxydes de l'antimoine, 429. — de l'acide titanique, 450. — de l'acide tantalique, 465. — de l'acide hyponiobique, 475. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 487. — de l'acide molybdique, 497. — de l'acide vanadique, 503. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 521. — des acides de l'arsenic, 540 et 557. — des acides du tellure, 596. — des acides du selenium, 612. — de l'acide sulfurique, 665. — de l'acide phosphorique, 745. — de l'acide phosphoreux, 751. — de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide silicique, 921. — de l'acide borique, 949. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1008 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1053 et suivantes

Dosage de la baryte dans les eaux minérales, 1132.

BERYLLIUM. — Voy. **GLUCINIUM.**

BISMUTH. — Dosage du bismuth, 232.

Séparation du bismuth et du plomb, 238. — du cadmium, 241. — du nickel, 242. — du cobalt, 242. — du zinc, 242. — du fer, 242. — du manganèse, 242. — du cuivre, 260. — de l'argent, 275. — du mercure, 303. — du platine, 349. — de l'or, 372. — de l'étain, 397. — de l'antimoine, 423. — de l'arsenic, 553. du tellure, 592. — du selenium, 608. — du soufre, 631.

OXYDE DE BISMUTH. — Dosage de l'oxyde de bismuth, 232.

Séparation de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de plomb, 238. — de l'oxyde de cadmium, 241. — de l'oxyde de nickel, 242. — de l'oxyde de cobalt, 242. — de l'oxyde de zinc, 242. — de l'oxyde de fer, 242. — de l'oxyde de manganèse, 242. — des oxydes terreux, 242. — des oxydes alcalins, 242. — des oxydes de l'uranium, 245. — de l'oxyde de cuivre, 260. — de l'oxyde d'argent, 275. — des oxydes du mercure, 303. — de l'oxyde de platine, 349. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 397. — des oxydes de l'antimoine, 423. — de l'acide titanique, 440. — de l'acide tantalique, 458. — de l'acide hyponiobique, 469. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 479. — de l'acide molybdique,

494. — de l'acide vanadique, 499. — de l'acide de chrome et de l'acide chromique, 510. — des acides de l'arsenic, 553. — des acides du tellure, 592. — des acides du selenium, 607. — de l'acide sulfurique, 660. — de l'acide phosphorique, 722. — de l'acide phosphorique et de l'acide arsénique, 723. — de l'acide phosphoreux, 751. — de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide silicique, 842 et suivantes. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes — de l'acide nitrique, 1083 et suivantes.

BORE. — Dosage du bore, 939.

Séparation du bore et du fluor, 953. — du nitrogène, 1076.

ACIDE BORIQUE. — Dosage de l'acide borique, 939. — de l'acide borique dans les borates par la perte, 943. — de l'acide borique à l'état d'hydrofluoborate de potasse, 947.

Séparation de l'acide borique et des bases fixes, 943. — des oxydes alcalino-terreux, 949. — des oxydes métalliques, 951. — de l'oxyde de plomb, 951. — de la chaux, 949. — de la strontiane, 949. — de la baryte, 949. — de la magnésie, 949. — de l'alumine, 950. — de l'oxyde d'argent, 951. — des bases dans les combinaisons insolubles, 939 et suivantes. — de l'acide sulfurique, 951. — de l'acide phosphorique, 952. — des combinaisons du fluor, 953. — de l'acide silicique, 955.

BROME. — Dosage du brome, 815.

Séparation du brome et du chlore, 818. — de l'iode, 836. — de l'iode et du chlore, 838. — du carbone, 963. — de l'hydrogène,

Détermination du brome dans les eaux minérales, 1136.

ACIDE BROMIQUE. — Dosage de l'acide bromique, 823.

Séparation des bromates et des bromures, 824.

CADMIUM. — Dosage du cadmium, 215.

Séparation du cadmium et du nickel, 216. — du cobalt, 216. — du zinc, 216. — du fer, 216. — du manganèse, 216. — du plomb, 229. — du bismuth, 241. — du cuivre, 263. — de l'argent, 277. — du mercure, 303. — de l'or, 372. — de l'étain, 391. — de l'antimoine, 423. — de l'arsenic, 560. — du tellure, 597. — du selenium, 614. — du soufre, 628.

OXYDE DE CADMIUM. — Dosage de l'oxyde de cadmium, 215.

Séparation de l'oxyde de cadmium et de l'oxyde de nickel, 216. — de l'oxyde de cobalt, 216. — de l'oxyde de zinc, 216. — de l'oxyde de fer, 216. — de l'oxyde de manganèse, 216. — des oxydes terreux, 216. — des oxydes alcalins, 216. — de l'oxyde de plomb, 229. — de l'oxyde de bismuth, 241. — des oxydes de l'uranium, 245. — de l'oxyde de cuivre, 263 et 1217. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes de mercure, 303. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 383 et suivantes. — des oxydes de l'antimoine, 423. — de l'acide titanique, 440. — de l'acide tungstique, 479. — de l'acide molybdique, 494. — de l'acide vanadique, 499. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 510. — des acides de l'arsenic, 553. — des acides du tellure, 592. — des acides du selenium, 607. — de l'acide sulfurique, 628. — de l'acide phosphorique, 722. — de l'acide phosphorique et de l'acide arsénique, 723. — de l'acide phosphoreux, 751. — de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide borique, 951. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1083 et suivantes.

CÆSIUM. — Séparation du cæsius et du sodium, 1211. — du potassium, 1211. — du rubidium, 1211.

CALCIUM. — Dosage du calcium, 31.

CHAUX. — Dosage de la chaux, 31.

Séparation de la chaux et de la strontiane, 35. — de la baryte, 37. — de la stron-

tiane et de la baryte, 40. — des oxydes alcalins, 40. — de la magnésie, 48. — de la magnésie, de la strontiane et de la baryte, 51. — de l'alumine, 69. — de l'alumine et de la magnésie, 72. — de l'alumine, de la magnésie et des oxydes alcalins, 74. — de la glucine, 80. — de la thorine, 82. — de l'yttria, 87. — des oxydes du cerium, 93. — de la zirconie, 102. — du protoxyde de manganèse, 127. — du protoxyde de manganèse, de l'alumine et de la magnésie, 128. — de l'oxyde de fer, 152. — de l'oxyde de fer, de l'alumine, du protoxyde de manganèse et de la magnésie, 154. — de l'oxyde de fer, du protoxyde de manganèse, de l'alumine, de la magnésie et des oxydes alcalins, 155. — de l'oxyde de zinc, 175. — de l'oxyde de cobalt, 195 et 1215. — de l'oxyde de nickel, 214. — de l'oxyde de cadmium, 216. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de bismuth, 242. — des oxydes de l'uranium, 250. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 267. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes de mercure, 304. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 402. — des oxydes de l'antimoine, 429. — de l'acide titanique, 449. — de l'acide tantalique, 463. — de l'acide hyponitrique, 475. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 487. — de l'acide molybdique, 497. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 524. — des acides de l'arsenic, 557. — des acides du tellure, 596. — des acides du selenium, 612. — de l'acide sulfurique, 640. — de l'acide phosphorique, 737. — de l'acide phosphoreux, 751. — de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide silicique, 842 et suivantes. — de l'acide borique, 949. — de l'acide oxalique, 1013. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes. — de l'acide hypochloreux, 813. — de l'acide nitrique, 1085 et suivantes.

Dosage de la chaux dans les cendres des substances organiques, 983 et suivantes. — dans les eaux minérales, 1125 et suivantes.

CARBONE. — Dosage du carbone, 958.

Séparation du carbone dans les substances silicatées, 959. — du carbone et du chlore, 960. — du brome, 963. — de l'iode, 964. — du phosphore, 964. — du soufre, 965. — du soufre et du nitre : analyse de la poudre à tirer, 969. — du carbone et de l'arsenic, 974. — du selenium, 974. — du tellure, 974. — du fer : analyse de la fonte, 974 et 1225. — du carbone et des substances inorganiques fixes : analyse des cendres des substances organiques, 989. — du carbone et du nitrogène, 1058. — de l'hydrogène, 1165.

OXYDE DE CARBONE. — Dosage de l'oxyde de carbone, 1006.

ACIDES DU CARBONE. — Dosage du carbone, 1007.

ACIDE OXALIQUE. — Dosage de l'acide oxalique, 1007. — à l'état d'oxalate de chaux, 1007. — à l'état d'oxalate d'argent ou d'oxalate de protoxyde de mercure, 1009. — de l'acide oxalique au moyen d'une dissolution de sesquichlorure d'or, 1009. — de l'acide oxalique dans les oxalates par la calcination, 1010. — de l'acide oxalique dans ses combinaisons salines au moyen du borax, 1011. — de l'acide oxalique au moyen du peroxyde de manganèse et au moyen du chromate de potasse, 1012. — de l'acide oxalique dans les oxalates insolubles ou peu solubles au moyen des carbonates alcalins, 1013. — de l'acide oxalique par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 1014. — de l'acide oxalique au moyen de l'acide sulfurique, 1014.

Séparation de l'acide oxalique et de l'acide phosphorique, 1015.

ACIDE CARBONIQUE. — Dosage de l'acide carbonique, 1017. — de l'acide carbonique gazeux, 1017. — de l'acide carbonique par la calcination de ses combinaisons, 1018. — de l'acide carbonique au moyen du borax, 1022. — au moyen du bichromate de potasse et de l'acide silicique, 1225. — de l'acide carbonique par la décomposition de ses combinaisons au moyen des acides, 1022. — de l'acide carbonique par méthode volumétrique, 1028. — de l'acide carbonique par précipitation, 1030.

Séparation de l'acide carbonique et de plusieurs oxydes métalliques, 1018 et suivantes. — de la magnésie, 1018 et suivantes. — de l'oxyde de plomb, 1018 et suivantes. — de l'oxyde de cadmium, 1018 et suivantes. — du protoxyde de fer, 1018 et suivantes. — du protoxyde de manganèse, 1018 et suivantes. — de l'oxyde de cobalt, 1018 et suivantes. — des oxydes alcalins, 1018 et suivantes. — de la

Baryte, 1018 et suivantes. — de la strontiane, 1018 et suivantes. — de la chaux, 1018 et suivantes.

Dosage de l'acide carbonique dans l'air atmosphérique, 1109. — dans les mélanges gazeux, 1517. — dans les eaux minérales, 1144.

CYANOGENÈ. — Dosage du cyanogène, 1058. — du cyanogène à l'état gazeux, 1058. — du métal contenu dans une combinaison de cyanogène par la destruction du cyanogène qui est combiné avec le métal, 1058. — du cyanogène par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 1062. — du cyanogène à l'état de cyanure d'argent, 1064. — du cyanogène à l'état de bleu de Prusse, 1070. Décomposition des cyanures par le bioxyde de mercure, 1070. Dosage volumétrique du cyanogène dans l'acide cyanhydrique et dans quelques autres combinaisons du cyanogène, 1073. — de l'eau dans les combinaisons du cyanogène, 1074.

Séparation du cyanogène et du chlore, 1075.

ACIDE CYANIQUE. — Dosage de l'acide cyanique, 1075.

COMBINAISONS GAZEUSES DE L'HYDROGÈNE AVEC LE CARBONE. — Dosage des combinaisons gazeuses de l'hydrogène avec le carbone, 1165.

Séparation de ces combinaisons et des autres gaz, 1165.

SUBSTANCES ORGANIQUES. — Analyse des substances organiques, 1179. Décomposition des substances organiques au moyen du chlorate de potasse, 1179. — des substances organiques au moyen du gaz oxygène, 1180. — des substances organiques au moyen de l'oxyde de cuivre, 1180. — au moyen du chromate et du plomb, 1193. — au moyen de l'oxyde de cuivre et du gaz oxygène, 1194. Décomposition des substances organiques solides, 1181. Détermination de l'eau, 1185. Détermination de l'acide carbonique, 1186 et 1227. Décomposition des substances organiques qui contiennent des parties constituantes fixes, 1202. — des substances organiques liquides, 2103. — des substances organiques nitrogénées, 1033. — au moyen de l'oxyde de cuivre, 1033. — des substances organiques sulfurées, 965 et 1201. — des substances organiques chlorées, 961 et 1202.

CERIUM. — Dosage du cerium, 89.

OXYDES DU CERIUM. — Dosage des oxydes du cerium, 89.

Séparation des oxydes du cerium et de l'yttria, 90. — de la terbine et de l'erbine, 90. — de la thorie, 92. — de la glucine, 92. — de l'alumine, 93. — de la magnésie, 93. — des oxydes alcalino-terreux, 93. — des oxydes alcalins, 93. — de l'oxyde de lanthane, 94. — de l'oxyde de didyme, 98. — de la zirconie, 100. — du protoxyde de manganèse, 120. — de l'oxyde de fer, 146. — de l'oxyde de zinc, 172. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 267. — des oxydes de l'étain, 401. — de l'acide titanique, 448. — de l'acide tantanique, 458. — de l'acide silicique, 920. — du protoxyde de cerium et du sesquioxyde de cerium ou plutôt de l'oxyde intermédiaire du cerium, 93.

CHLORE. — Dosage du chlore, 777. — à l'état gazeux et à l'état libre, 777. — du chlore dans les combinaisons solubles dans l'eau, 780. — du chlore dans les combinaisons qui contiennent des chlorures solubles et d'autres sels solubles, 782. — du chlore dans les chlorures volatils, 784.

Séparation des chlorures solubles et des autres sels solubles, 782. — du chlore et du phosphore, 789. — de l'arsenic, 789. — du soufre, 789. — du selenium, 791. — du tellure, 792. — de l'étain, 793. — de l'étain et du soufre, 793. — du titane, 794. — du titane et du soufre, 794. — de l'antimoine, 794. — de l'antimoine et du soufre, 795. — du tantale, 796. — du niobium, 796. — du molybdène, 798. — du tungstène, 799 et 1224. — du chrome, 800. — du mercure dans le bichlorure de mercure, 801. — des métaux dans les chlorures insolubles et les chlorures peu solubles, 801. — des métaux par la décomposition des chlorures au moyen du gaz hydrogène sulfuré, 805. — des métaux par la décomposition des chlorures au moyen du sulfure d'ammonium ou du sulfure de baryum, 805. — des métaux par la décomposition des chlorures au moyen de l'acide sulfurique, 806. — des chlorures volatils et des chlorures non volatils, 807. — du chlore dans les combinaisons de l'acide vanadique, 808. — dans les combi-

naisons de l'acide arsénique, 808. — dans les combinaisons du fluor, 808. — dans les combinaisons du soufre, 809. — du chlore et du brome, 818. — de l'iode, 831. — du brome et de l'iode, 838. — du carbone, 960. — du nitrogène, 1077. — du chlore dans les nitrates, 1099. — du chlore et de l'hydrogène, 1163. Dosage du chlore dans la cendre des substances organiques, 989 et suivantes. — dans les eaux minérales, 1125 et suivantes. — du chlore dans les substances organiques, 961 et 1202.

ACIDE HYPOCHLOREUX. — Dosage de l'acide hypochloreux, 813.

ACIDE CHLOREUX. — Dosage de l'acide chlorique, 810.

Séparation des chlorates et des chlorures, 811.

ACIDE PERCHLORIQUE. — Dosage de l'acide perchlorique, 812.

CHROME. — Dosage du chrome, 505.

Séparation du chrome et du fluor, 774. — du chrome et du chlore, 784 et 800.

OXYDE DE CHROME. — Dosage de l'oxyde de chrome, 565.

Séparation de l'oxyde de chrome et des acides de l'antimoine, 510. — des oxydes de l'étain, 510. — de l'oxyde d'or, 510. — de l'oxyde de platine, 510. — des oxydes du mercure, 510. — de l'oxyde d'argent, 510. — de l'oxyde de cuivre, 510. — de l'oxyde de bismuth, 510. — de l'oxyde de plomb, 510. — de l'oxyde de cadmium, 510. — de l'oxyde de nickel, 513. — de l'oxyde de cobalt, 513. — de l'oxyde de zinc, 513. — de l'oxyde de fer, 513. — de l'oxyde de manganèse, 513. — de l'alumine, 519. — de la magnésie, 521. — de la chaux, 521. — de la strontiane, 521. — de la baryte, 521. — des oxydes alcalins, 524. — de l'acide chromique, 524. — des acides de l'arsenic, 550. — des acides du tellure, 591. — des acides du selenium, 605. — de l'acide sulfurique, 628 et 671. — de l'acide phosphorique, 720. — de l'acide silicique, 904. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes.

ACIDE CHROMIQUE. — Dosage de l'acide chromique, 506.

Séparation de l'acide chromique et de l'acide tungstique, 508. — de l'acide molybdique, 508. — de l'acide vanadique, 599. — de l'oxyde de chrome, 525. — de l'acide sulfurique, 671. — des combinaisons du fluor, 774.

COBALT. — Dosage du cobalt, 177.

PROTOXYDE DE COBALT. — Dosage du protoxyde de cobalt, 177.

Séparation du protoxyde de cobalt et de l'oxyde de zinc, 183. — du sesquioxyde de fer, 187. — du protoxyde de fer, 189. — du protoxyde de manganèse, 190. — de l'alumine, 192. — de la magnésie, 193. — de la chaux, 195 et 1215. — de la strontiane, 196. — de la baryte, 196. — des oxydes alcalins, 196. — de l'oxyde de nickel, 200. — de l'oxyde de cadmium, 216. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de bismuth, 242. — des oxydes de l'uranium, 245. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 267. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes de mercure, 304. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 391. — des oxydes de l'antimoine, 423 et 428. — de l'acide titanique, 441. — de l'acide tantalique, 458. — de l'acide hyponiobique, 472. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 479. — de l'acide molybdique, 494. — de l'acide vanadique, 499. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 513. — des acides de l'arsenic, 540 et 1223. — des acides du tellure, 591. — des acides du selenium, 605. — de l'acide sulfurique, 628. — de l'acide phosphorique, 720. — de l'acide phosphoreux, 751. — de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide borique, 951. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1085 et suivantes.

PEROXYDE DE COBALT. — Dosage du peroxyde de cobalt, 183.

CUIVRE. — Dosage du cuivre, 253.

Séparation du cuivre et du bismuth, 260. — du plomb, 262. — du cadmium, 268 et 1217. — du nickel, 264 et 267. — du cobalt, 254 et 267. — du zinc, 264 et 267.

— du fer, 264 et 267. — du manganèse, 264 et 267. — de l'argent, 275. — du mercure, 299. — du rhodium, 310. — du palladium, 316. — de l'iridium, 324. — du platine, 349 et 350. — de l'or, 382. — de l'étain, 396. — de l'antimoine, 423. — du molybdène, 495. — de l'arsenic, 560. — du tellure, 592. — du selenium, 607. — du soufre, 688. — du phosphore, 755.

PROTOXYDE DE CUIVRE. — Dosage du protoxyde de cuivre, 260.

BIOXYDE DE CUIVRE. — Dosage du bioxyde de cuivre, 253.

Séparation du bioxyde de cuivre et de l'oxyde de bismuth, 260. — de l'oxyde de plomb, 262. — de l'oxyde de cadmium, 263 et 1217. — des oxydes de l'uranium, 264. — des oxydes du cerium, 264 et 267. — de l'oxyde de nickel, 264 et 267. — de l'oxyde de cobalt, 264 et 267. — de l'oxyde de zinc, 264 et 267. — de l'oxyde de fer, 264 et 267. — du protoxyde de manganèse, 264 et 267. — des oxydes terreux, 264 et 267. — des oxydes alcalins, 264 et 267. — de l'oxyde d'argent, 275. — des oxydes du mercure, 299. — de l'oxyde de rhodium, 310. — de l'oxyde de palladium, 316. — de l'oxyde de platine, 349 et 300. — de l'oxyde d'or, 372 et 382. — des oxydes de l'étain, 396. — des oxydes de l'antimoine, 423. — de l'acide titanique, 440. — de l'acide tantalique, 462. — de l'acide hyponiobique, 474. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 479. — de l'acide molybdique, 494. — de l'acide vanadique, 499. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 510. — des acides de l'arsenic, 553. — des acides du tellure, 592. — des acides du selenium, 607. — de l'acide sulfurique, 528. — de l'acide phosphorique, 722. — de l'acide silicique, 914. — de l'acide borique, 951. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1085 et suivantes.

CYANOGENÈ. — Voy. CARBONE.

DIDYME. — Dosage du didyme, 97.

OXYDE DE DIDYME. — Dosage de l'oxyde de didyme, 97.

Séparation de l'oxyde de didyme et de l'oxyde de lanthane, 97. — des oxydes du cerium, 98. — de l'oxyde d'yttria, 99. — du protoxyde de manganèse, 120.

ERBIUM. — Dosage de l'erbium, 88.

OXYDE D'ERBIUM. — Dosage de l'oxyde d'erbium, 88.

Séparation de l'oxyde d'erbium et de l'oxyde de terbium, 88. — de l'oxyde d'yttria, 88. — des oxydes du cerium, 90.

ÉTAIN. — Dosage de l'étain, 383.

Séparation de l'étain et de l'or, 394. — du platine, 394. — du mercure, 394. — de l'argent, 395. — du cuivre, 396. — de l'uranium, 397. — du bismuth, 397. — du plomb, 398. — du cadmium, 391. — du nickel, 391. — du cobalt, 391. — du zinc, 398. — du fer, 399. — du manganèse, 400. — de l'antimoine, 418. — de l'arsenic, 560. — de l'arsenic et de l'antimoine, 578. — du tellure, 597. — du selenium, 614. — du soufre, 633. — du chlore, 793. — du chlore et du soufre, 793.

PROTOXYDE D'ÉTAIN. — Dosage du protoxyde d'étain, 383.

Séparation du protoxyde d'étain et du bioxyde d'étain, 404.

BIOXYDE D'ÉTAIN. — Dosage du bioxyde d'étain, 383.

Séparation du bioxyde d'étain et des oxydes de l'uranium, 397. — de l'oxyde de nickel, 391. — de l'oxyde de cobalt, 397. — de l'oxyde de zinc, 398. — de l'oxyde de fer, 399. — du protoxyde de manganèse, 400. — de l'alumine, 401. — de la magnésine, 401. — de la chaux, 401. — de la strontiane, 402. — des oxydes alcalins, 402. — des oxydes du mercure, 304. — de l'oxyde d'argent, 395. — de l'oxyde de cuivre, 396. — de l'oxyde de bismuth, 397. — de l'oxyde de plomb, 398. — de l'oxyde de cadmium, 391. — du protoxyde d'étain, 404. — des acides de l'antimoine, 418. — de l'acide titanique, 438. — de l'acide tantalique, 458. — de l'acide hyponiobique, 472. — de l'acide niobique, 477. — de

l'acide tungstique, 486. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 510. — des acides de l'arsenic, 550. — des acides du tellure, 591 et suivantes. — des acides du selenium, 605 et suivantes. — de l'acide phosphorique, 722. — de l'acide silicique, 914.

FER. — Dosage du fer, 130.

Séparation du fer et du manganèse, 138, 143 et 1212. — du zinc, 167 et 170. — du cobalt, 187 et 189, — du nickel, 210 et 212. — du cadmium, 216. — du plomb, 230. — du bismuth, 242. — du cuivre, 264. — de l'argent, 277. — du mercure, 304. — du rhodium, 311. — du palladium, 316. — de l'iridium, 324. — du platine, 349 et 350. — de l'or, 372. — de l'étain, 399. — de l'antimoine, 423 et 428. — du molybdène, 495. — de l'arsenic, 540. — du tellure, 591. — du selenium, 605. — du soufre, 628. — du phosphore, 724 et 755. — du vanadium, 501 — du carbone, 914 et 1225. — du silicium, 915. — du chrome, 513.

PROTOXYDE DE FER. — Dosage du protoxyde de fer, 130.

Séparation du protoxyde de fer et du protoxyde de manganèse, 143. — du protoxyde de molybdène, 494. — du sesquioxyde de fer, 155. — de l'oxyde de zinc, 170. — de l'oxyde de cobalt, 189. — de l'oxyde de nickel, 212. — des oxydes de l'uranium, 247. — de l'acide tantalique, 463. — de l'acide tungstique, 479. — de l'acide silicique, 915. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes.

SESQUIOXYDE DE FER. — Dosage du sesquioxyde de fer, 130.

Séparation du sesquioxyde de fer et du protoxyde de manganèse, 138 et 1212. — de la zircone, 143. — des oxydes du cerium, 146. — de l'oxyde de lanthane, 146, — de l'oxyde de didyme, 146. — de l'yttria, 146. — de la thiorine, 147. — de la glucine, 147. — de l'alumine, 148. — de la magnésie, 151. — de la chaux, 152. — de la strontiane, 152. — de la baryte, 154. — de l'alumine, du protoxyde de manganèse, de la magnésie et de la chaux, 154. — des oxydes alcalins, 154. — du protoxyde de manganèse, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux et des oxydes alcalins, 155. — du protoxyde de fer, 155. — de l'oxyde de zinc, 167. — de l'oxyde de cobalt, 187. — de l'oxyde de nickel, 210. — de l'oxyde de cadmium, 216. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de bismuth, 242. — des oxydes de l'uranium, 247. — de l'oxyde de cuivre, 264. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes de mercure, 304. — de l'oxyde de rhodium, 311. — du protoxyde de palladium, 316. — des oxydes de l'iridium, 324. — de l'oxyde de platine, 349 et 350. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 399. — des oxydes de l'antimoine, 423 et 428. — de l'acide titanique, 441. — de l'acide tantalique, 483. — de l'acide hyponitrique, 474. — de l'acide niobique, 479. — de l'acide tungstique, 479. — de l'acide molybdique, 494. — de l'acide vanadique, 489. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 513. — des acides de l'arsenic, 540. — des acides du tellure, 591. — des acides du selenium, 605. — de l'acide sulfurique, 628. — de l'acide phosphorique, 724. — de l'acide phosphoreux, 751. — de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide silicique, 915. — de l'acide borique, 951. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1083 et suivantes.

Dosage de l'oxyde de fer dans la cendre des substances organiques, 939 et suivantes. — dans les eaux minérales, 1125 et suivantes.

OXYDE DE FER INTERMÉDIAIRE. — Dosage de l'oxyde de fer intermédiaire, 130.

FLUOR. — Dosage du fluor dans les fluorures, 757.

Séparation du fluor dans les combinaisons de l'acide phosphorique, 768. — du fluor et des métaux, 772. — de l'acide chromique, 774. — du fluor dans les combinaisons de l'acide sulfurique, 775. — dans les combinaisons du chlore, 808.

Séparation du fluor et du silicium, 883. — Séparation des fluorures et du fluorure de silicium, 886. — Séparation du fluor dans les combinaisons de l'acide silicique, 889. — Séparation du fluor dans un mélange de phosphates et de silicates, 899.

Séparation du fluor et du bore, 953. — de l'acide borique, 953.

Séparation de l'eau dans les combinaisons du fluor, 768.

Séparation de l'acide fluorhydrique, 767.

Dosage du fluor dans les eaux minérales, 1137.

GLUCINIUM (BERYLLIUM). — Dosage du glucinium, 75.

GLUCINE. — Dosage de la glucine, 75.

Séparation de la glucine et de l'alumine, 76. — de la magnésie, 80. — de la chaux, 80. — de la strontiane, 80. — de la baryte, 80. — des oxydes alcalins, 80. — de la thorine, 82. — de l'yttria, 84. — des oxydes du cerium, 92. — de la zirconine, 101. — du protoxyde de manganèse, 121. — de l'oxyde de fer, 147. — de l'oxyde de zinc, 173. — de l'oxyde de cadmium, 216. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de bismuth, 242. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 266. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes du mercure, 304. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'antimoine, 429. — de l'acide titanique, 449. — de l'acide tantalique, 464. — de l'acide hyponiobique, 475. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 487. — de l'acide molybdique, 497. — des acides de l'arsenic, 540. — des acides du tellure, 596. — des acides du selenium, 612. — de l'acide sulfurique, 640. — de l'acide silicique, 921.

HYDROGÈNE. — Dosage de l'hydrogène, 1112.

Séparation de l'hydrogène et du nitrogène, 1153. — du chlore, 1163. — du brome, 1163. — de l'iode, 1163. — du cyanogène, 1163. — du carbone, 1165. — du phosphore, 1174. — du soufre, 1177.

PROTOXYDE D'HYDROGÈNE (EAU). — Dosage de l'eau, 1112. — dans les combinaisons salines qui ne se modifient pas par l'action de la chaleur, 1116. — dans les combinaisons salines qui s'oxydent par l'action de la chaleur, 1117. — dans les combinaisons salines qui absorbent à chaud l'acide carbonique, 1117. — dans les combinaisons salines qui perdent à chaud une partie de leur acide, 1120. — dans les combinaisons salines qui se décomposent par l'action de la chaleur, 1122.

Dosage de l'eau mécaniquement interposée, 1121.

Dosage de l'eau dans les acides, 1112 et suivantes. — dans les bases, 1123.

Eaux minérales. — Analyse des eaux minérales, 1125. — Analyse des eaux minérales qui, outre l'acide carbonique libre, tiennent en digestion une grande quantité de carbonates alcalins et de carbonates terreux, 1126. — Détermination des parties constituantes fixes des eaux minérales, 1126. — de la potasse, 1130. — de la lithine, 1130. — de l'ammoniaque, 1131. — de la baryte, 1133. — de la strontiane, 1132. — de l'alumine, 1133. — de l'acide phosphorique, 1133. — du protoxyde de manganèse, 1134. — de l'oxyde de cuivre, 1134. — de l'oxyde de plomb, 1134. — de l'acide arsénieux, 1134. — de l'oxyde d'antimoine, 1134. — de l'acide borique, 1134. — de l'acide nitrique, 1135. — de l'acide silicique, 1135. — du brome, 1136. — de l'iode, 1136. — du fluor, 1137. — des acides organiques : de l'acide crénique, de l'acide apocrénique, 1138. — des acides organiques volatils, 1139. — Analyse des dépôts des eaux minérales, 1141. — Détermination des parties constituantes volatiles des eaux minérales, 1141.

Analyse des eaux minérales qui contiennent de petites quantités de carbonates alcalins et terreux, ainsi que de grandes quantités de sels terreux solubles, 1145. — Analyse des eaux minérales dites hépatiques, 1148. — Détermination du soufre, 1150.

AMMONIAQUE. — Voy. AMMONIUM.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LE CHLORE. Dosage des combinaisons de l'hydrogène avec le chlore, 1163.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LE BROME. Dosage des combinaisons de l'hydrogène avec le brome, 1163.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'IODE. — Dosage des combinaisons de l'hydrogène avec l'iode, 1163.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LE CYANOGENÈ. — Dosage des combinaisons de l'hydrogène avec le cyanogène, 1163.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LE CARBONE. — Dosage des combinaisons de l'hydrogène avec le carbone, 1165.

Séparation de ces combinaisons et des autres gaz, 1165.

SUBSTANCES ORGANIQUES. — Voy. CARBONE.

IODE. — Dosage de l'iode, 824. — dans les combinaisons insolubles, 828.

Séparation de l'iode et des métaux, 830. — par la décomposition de la combinaison au moyen de l'acide sulfurique, 830. — Séparation de l'iode et du chlore, 831. — du brome, 836. — du brome et du chlore, 838.

ACIDE IODIQUE. — Dosage de l'acide iodique, 839.

Séparation des iodates et des iodures, 840.

ACIDE HYPERIODIQUE. — Dosage de l'acide hyperiodique, 839.

IRIDIUM. — Dosage de l'iridium, 819.

Séparation de l'iridium et du palladium, 322. — du rhodium, 323. — des autres métaux, 324. — du ruthenium, 327. — des autres métaux et surtout de l'osmium, du rhodium et du ruthenium : analyse des osmiures d'iridium, 331. — du platine, de l'osmium, du palladium, du rhodium, du ruthenium, du cuivre et du fer : analyse des minerais de platine, 350. — Séparation de l'or et de l'iridium, 375.

KALIUM. — Voy. POTASSIUM.

LANTHANE. — Dosage du lanthane, 94.

OXYDE DE LANTHANE. — Dosage de l'oxyde de lanthane, 94.

Séparation de l'oxyde de lanthane et des oxydes du cerium, 94. — de l'yttria, 97. — de l'oxyde de didyme, 97. — du protoxyde de manganèse, 120. — de l'oxyde de fer, 146. — de l'oxyde de zinc, 172.

LITHIUM. — Dosage du lithium, 19.

LITHINE. — Dosage de la lithine, 19 et 1207.

Séparation de la lithine et de la potasse, 20. — de la soude, 22. — de la potasse et de la soude, 23. — de l'acide phosphorique, 746.

Dosage de la lithine dans les eaux minérales, 1130.

MAGNESIUM. — Dosage du magnésium, 41.

MAGNÉSIE. — Dosage de la magnésie, 41 et 1210.

Séparation de la magnésie et de la chaux, 48. — de la strontiane, 51. — de la baryte, 51. — de la strontiane et de la baryte, 51. — de la chaux, de la strontiane et de la baryte, 51. — des oxydes alcalins, 52. — des oxydes alcalino-terreux et des oxydes alcalins, 59. — de l'alumine, 64. — de l'alumine et de la chaux, 72. — de l'alumine, de la chaux et des oxydes alcalins, 74. — de la glucine, 80. — de la thorine, 82. — de l'yttria, 87. — des oxydes du cerium, 93. — de la zircone, 102. — du protoxyde de manganèse, 123. — du protoxyde de manganèse et de l'alumine, 127. — du protoxyde de manganèse, de l'alumine et de la chaux, 128. — du sesquioxyde de fer, 151. — du sesquioxyde de fer, de l'alumine, du protoxyde de manganèse et de la chaux, 154. — du sesquioxyde de fer, du protoxyde de manganèse, de l'alumine, de la chaux et des oxydes alcalins, 155. — de l'oxyde de zinc, 174. — de l'oxyde de cobalt, 193. — de l'oxyde de nickel, 213. — de l'oxyde de cadmium, 216. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de bismuth, 242. — des oxydes de l'uranium, 250. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 267. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes du mercure,

304. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 401. — des oxydes de l'antimoine, 429. — de l'acide titanique, 449. — de l'acide tantalique, 465. — de l'acide hyponiobique, 475. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 487. — de l'acide molybdique, 497. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 521. — des acides de l'arsenic, 540 et suivantes. — des acides du tellure, 596. — des acides du selenium, 612. — de l'acide sulfurique, 640. — de l'acide phosphorique, 733. — de l'acide phosphoreux, 651. — de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide silicique, 480 et suivantes. — de l'acide borique, 949. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1083 et suivantes.

Dosage de la magnésie dans la cendre des substances organiques, 989 et suivantes. — dans les eaux minérales, 1133 et suivantes.

MANGANÈSE. — Dosage du manganèse, 102.

Séparation du manganèse et du fer, 138, 143 et 1212. — du platine, 349. — de l'or, 372. — de l'étain, 400. — de l'antimoine, 423 et 428. — du molybdène, 495. — de l'arsenic, 540. — du selenium, 605 et 614. — du soufre, 628. — du phosphore, 726 et 755.

PROTOXYDE DE MANGANÈSE. — Dosage du protoxyde de manganèse, 102.

Séparation du protoxyde de manganèse et des autres bases, 119. — de la zirconie, 119. — des oxydes du cerium, du lanthane et du didyme, 120. — de l'yttria, 120. — de la thoria, 121. — de la glucine, 121. — de l'alumine, 121. — de la magnésie, 123. — de l'alumine et de la magnésie, 127. — de la chaux, 127. — de l'alumine, de la magnésie et de la chaux, 128. — de la strontiane, 129. — de la baryte, 129. — des oxydes alcalins, 130. — du sesquioxyde de fer, 138 et 1212. — du protoxyde de fer, 143. — du sesquioxyde de fer, de l'alumine, de la magnésie et de la chaux, 154. — du sesquioxyde de fer, de l'alumine, de la magnésie, de la chaux et des oxydes alcalins, 155. — de l'oxyde de zinc, 170. — de l'oxyde de cobalt, 190. — de l'oxyde de nickel, 212. — de l'oxyde de cadmium, 216. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de bismuth, 242. — des oxydes de l'uranium, 248. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 267. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes du mercure, 304. — de l'oxyde de platine, 349. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 400. — des oxydes de l'antimoine, 423 et 428. — de l'acide titanique, 441. — de l'acide tantalique, 463. — de l'acide hyponiobique, 474. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 479. — de l'acide molybdique, 494. — de l'acide vanadique, 499. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 513. — des acides de l'arsenic, 540. — des acides du tellure, 591. — des acides du selenium, 605. — de l'acide sulfurique, 628. — de l'acide phosphorique, 726. — de l'acide phosphoreux, 751. — de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide silicique, 842 et suivantes. — de l'acide borique, 951. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1038 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1083 et suivantes.

Dosage du protoxyde de manganèse dans les eaux minérales, 1134.

SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE. — Dosage du sesquioxyde de manganèse, 109.

PEROXYDE DE MANGANÈSE. — Dosage du peroxyde de manganèse, 112.

MERCURE. — Dosage du mercure, 279 et 1217.

Séparation du mercure et des métaux qui ne s'oxydent pas lorsqu'on les chauffe au contact de l'air, 292. — des métaux qui s'oxydent lorsqu'on les chauffe au contact de l'air, 292. — Séparation du mercure et du soufre, 632. — du chlore, 801.

PROTOXYDE DE MERCURE. — Dosage du protoxyde de mercure, 279 et 293.

Séparation du protoxyde de mercure et de l'oxyde d'argent, 293. — du bioxyde de mercure, 305.

BIOXYDE DE MERCURE. — Dosage du bioxyde de mercure, 279 et 1217.

Séparation du bioxyde de mercure et de l'oxyde d'argent, 293. — de l'oxyde de

cuivre, 299. — de l'oxyde de plomb, 301. — de l'oxyde de bismuth, 303. — de l'oxyde de cadmium, 303. — des oxydes de l'uranium, 304. — de l'oxyde de nickel, 304. — de l'oxyde de cobalt, 304. — de l'oxyde de zinc, 304. — de l'oxyde de fer, 304. — du protoxyde de manganèse, 304. — des oxydes terreux, 304. — des oxydes alcalins, 304. — du protoxyde de mercure, 305. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 394. — des oxydes de l'antimoine, 423. — de l'acide titanique, 440. — de l'acide hyponiobique, 474. — de l'acide tungstique, 479. — de l'acide molybdique, 494. — de l'acide vanadique, 499. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 510. — des acides de l'arsenic, 553. — des acides du tellure, 593. — des acides du selenium, 608. — de l'acide sulfurique, 632. — de l'acide phosphorique, 722. — de l'acide borique, 951. — de l'acide nitrique, 1083 et suivantes.

MOLYBDÈNE. — Dosage du molybdène, 490.

Séparation du molybdène et du fer, 494. — des autres métaux, 495. — du chlore, 798. — du nitrogène, 1079.

ACIDE MOLYBDIQUE. — Dosage de l'acide molybdique, 490.

Séparation de l'acide molybdique et de l'acide tungstique, 493. — des oxydes métalliques, 494. — des oxydes terreux, 497. — des oxydes alcalins, 497. — de l'acide chromique, 508. — de l'acide sulfurique, 673. — de l'acide phosphorique, 722.

NATRIUM. — Voy. **SODIUM.**

NICKEL. — Dosage du nickel, 197.

Séparation du nickel et du cobalt, 200. — du zinc, 208. — du fer, 210 et 212. — du manganèse, 212. — du cadmium, 216. — du plomb, 230. — du bismuth, 242. — du cuivre, 264 et 267. — de l'argent, 277 et 278. — du mercure, 304. — de l'or, 372. — de l'étain, 391. — de l'antimoine, 423 et 428. — de l'arsenic, 560 et 1223. — du tellure, 591 et 597. — du selenium, 605 et 614. — du soufre, 628. — du phosphore, 726 et 755.

OXYDE DE NICKEL. — Dosage de l'oxyde de nickel, 197 et 1215.

Séparation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de cobalt, 200. — de l'oxyde de zinc, 208. — du sesquioxyde de fer, 210. — du protoxyde de fer, 212. — du protoxyde de manganèse, 212. — de l'alumine, 213. — de la magnésie, 213. — de la chaux, 214. — de la strontiane, 215. — de la baryte, 215. — des oxydes alcalins, 215. — de l'oxyde de cadmium, 216. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de bismuth, 242. — des oxydes de l'uranium, 245. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 267. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes du mercure, 304. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 391. — des oxydes de l'antimoine, 423 et 428. — de l'acide titanique, 441. — de l'acide tantalique, 458. — de l'acide hyponiobique, 472. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 479. — de l'acide molybdique, 494. — de l'acide vanadique, 499. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 513. — des acides de l'arsenic, 540, 550 et 1223. — des acides du tellure, 591. — des acides du selenium, 605. — de l'acide sulfurique, 628. — de l'acide phosphorique, 721. — de l'acide phosphoreux, 751. — de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1083 et suivantes.

PEROXYDE DE NICKEL. — Dosage du peroxyde de nickel, 200.

NIORIUM. — Dosage du niobium, 469.

ACIDE HYPONIIBIQUE. — Dosage de l'acide hyponiobique, 469.

Séparation de l'acide hyponiobique et de l'acide tantalique, 472. — de l'acide titanique, 473. — des oxydes du mercure, 474. — de l'oxyde d'argent, 474. — de l'oxyde de cuivre, 474. — des oxydes de l'uranium, 474. — des oxydes du fer, 474. — des oxydes du manganèse, 474. — de la zircone, 475. — de l'yttria, 475. — des oxydes du cerium, 475. — de l'alumine, 475. — des oxydes alcalino

terreux, 475. — des oxydes alcalins, 476. — de l'acide tungstique, 485. — de l'acide silicique, 906.

ACIDE NIOBIQUE. — Dosage de l'acide niobique, 477.

NITROGÈNE. — Dosage du nitrogène, 1033. — dans les combinaisons qui contiennent du carbone, 1033.

Séparation du nitrogène et du bore, 1076. — de l'iode, 1077. — du brome, 1077. — du chlore, 1077. — du phosphore, 1078. — du soufre, 1078. — des métaux, 1079. — de l'oxygène : analyse de l'air atmosphérique, 1103. — Séparation du nitrogène et de l'hydrogène, 1153.

ACIDE NITRIQUE. — Dosage de l'acide nitrique, 1083 et 1226.

Séparation de l'acide nitrique et des bases, 1085 et 1226. — des chlorures, 1090.

Dosage de l'acide nitrique dans les eaux minérales, 1125 et suivantes.

ACIDE NITREUX. — Dosage de l'acide nitreux, 1100.

DEGRÉS INFÉRIEURS D'OXYDATION DU NITROGÈNE. — Dosage des degrés inférieurs d'oxydation du nitrogène, 1101.

CYANOGENÈ. — Voy. **CARBONE.**

AMMONIAQUE. — Voy. **AMMONIUM.**

SUBSTANCES ORGANIQUES NITROGÉNÉES. — Décomposition des substances organiques nitrogénées au moyen du bioxyde de cuivre, 1033.

OR. — Dosage de l'or, 369.

Séparation de l'or et des autres métaux, 372. — du platine, 374. — du palladium, 375. — de l'iridium, 375. — de l'argent, 376. — de l'argent et du platine, 381. — du cuivre, 382. — de l'étain, 394. — de l'antimoine, 423. — de l'arsenic, 560. — du tellure, 594. — du selenium, 614. — du soufre, 632. — du phosphore, 755.

OSMIUM. — Dosage de l'osmium, 328.

Séparation de l'osmium et des autres métaux, et surtout de l'iridium, du rhodium et du ruthenium, 331. — du platine, de l'iridium, du palladium, du rhodium, du ruthenium, du cuivre et du fer : analyse des minerais de platine que l'on trouve dans la nature, 350.

OXYGÈNE. — Dosage de l'oxygène, 1205.

OZONE. — Dosage de l'ozone, 1205.

PALLADIUM. — Dosage du palladium, 313.

Séparation du palladium et des autres métaux, 316. — du cuivre, 317. — de l'argent, 318. — des métaux alcalins, 319. — de l'iridium, 322. — du platine, de l'osmium, de l'iridium, du rhodium, du ruthenium, du cuivre et du fer : analyse des minerais de platine que l'on trouve dans la nature, 350. — Séparation du palladium et de l'or, 375.

PHOSPHORE.

Séparation du phosphore et des métaux, 755. — du cuivre, 755. — du fer, 755. — du nickel, 755. — du cobalt, 755. — du chlore, 789. — du carbone, 964. — du nitrogène, 1078. — de l'hydrogène, 1153.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX. — Dosage de l'acide hypophosphoreux, 753.

Séparation de l'acide hypophosphoreux et des bases, 753. — de l'acide phosphorique, 754.

ACIDE PHOSPHOREUX. — Dosage de l'acide phosphoreux, 751.

Séparation de l'acide phosphoreux et des bases, 751. — de l'acide phosphorique, 754.

ACIDE PHOSPHORIQUE. — Dosage de l'acide phosphorique, 694. — au moyen de l'oxyde de plomb, 694. — à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, 695. — au moyen du molybdate d'ammoniaque, 699. — au moyen du bioxyde d'étain, 700. — au moyen du sesquioxyde d'uranium, 702. — au moyen du sesquioxyde de fer, 702. — au moyen des oxydes alcalino-terreux, 706. — au moyen de l'oxyde de plomb, 706. — par méthode volumétrique, 707.

Séparation de l'acide phosphorique, 708. — à l'état de phosphate de protoxyde de mercure, 708. — à l'état de phosphate d'argent, 714. — Séparation de l'acide phosphorique et des bases au moyen de l'acide sulfurique et de l'alcool, 715. — par la fusion avec les carbonates alcalins, 715. — au moyen de l'acide sulfurique, 716. — au moyen du carbonate de baryte, 717. — Séparation de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique, 717. — des acides du selenium, 719. — des acides du tellure, 719. — des acides de l'arsenic, 719. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 720. — de l'acide vanadique, 724. — de l'acide molybdique, 722. — de l'acide titanique, 722. — des oxydes de l'antimoine, de l'étain, de l'or, du mercure, de l'argent, du cuivre, du bismuth, du plomb et du cadmium, 722. — de l'acide arsénique et des mêmes oxydes, 723. — des oxydes du fer, 724. — de l'oxyde de nickel, 726. — de l'oxyde de cobalt, 726. — de l'oxyde de zinc, 726. — du protoxyde de manganèse, 726. — des oxydes de l'uranium, 727. — de l'yttria, 729. — de l'alumine, 729. — de la magnésie, 733. — de la chaux, 737. — de la chaux et de la magnésie : analyse des os et de la substance que l'on désigne sous le nom de *phosphate acide de chaux*, 741. — Séparation de l'acide phosphorique et de la strontiane, 745. — de la baryte, 745. — des oxydes alcalins, 746. — Séparation de l'acide phosphorique lorsqu'il est combiné en même temps avec les bases fortes et les bases faibles, 748. — Séparation de l'acide phosphorique et de l'acide phosphoreux, 754. — de l'acide hypophosphoreux, 754. — des combinaisons du fluor, 768. — des combinaisons du chlore, 808. — des combinaisons de l'acide silicique, 906. — de l'acide borique, 952. — de l'acide oxalique, 1015. — de l'eau, 694.

Dosage de l'acide phosphorique dans la cendre des substances organiques, 989. — dans les eaux minérales, 1125.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ. — Voy. **HYDROGÈNE.**

PLATINE. — Dosage du platine, 345.

Séparation du platine et de l'argent, 348. — des autres métaux, 349. — de l'osmium, de l'iridium, du palladium, du rhodium, du ruthenium, du cuivre et du fer : analyse des minerais de platine que l'on trouve dans la nature, 350. — Séparation du platine et de l'or, 374. — de l'étain, 394. — de l'antimoine, 423. — de l'arsenic, 560. — du tellure, 594. — du selenium, 614. — du soufre, 632.

PLOMB. — Dosage du plomb, 249.

Séparation du plomb et du cadmium, 229. — du nickel, 230. — du cobalt, 230. — du zinc, 230. — du fer, 230. — du manganèse, 230. — du bismuth, 238. — du cuivre, 262. — de l'argent, 276. — du mercure, 304. — du platine, 349. — de l'or, 372. — de l'étain, 394. — de l'antimoine, 423. — de l'arsenic, 557. — du tellure, 595. — du selenium, 609. — du soufre, 630. — du chlore, 801 et suivantes.

OXYDE DE PLOMB. — Dosage de l'oxyde de plomb, 249.

Séparation de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de cadmium, 229. — de l'oxyde de nickel, 230. — de l'oxyde de cobalt, 230. — de l'oxyde de zinc, 230. — de l'oxyde de fer, 230. — de l'oxyde de manganèse, 230. — des oxydes terreux, 230. — des oxydes alcalins, 230. — de l'oxyde de bismuth, 238. — des oxydes de l'uranium, 265. — de l'oxyde de cuivre, 262. — de l'oxyde d'argent, 276. — des oxydes du mercure, 304. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 394. — des oxydes de l'antimoine, 423. — de l'acide titanique, 440. — de

l'acide tantalique, 458. — de l'acide hyponiobique, 472. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 499. — de l'acide molybdique, 494. — de l'acide vanadique, 499. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 510. — des acides de l'arsenic, 557. — des acides du tellure, 595. — des acides du selenium, 609. — de l'acide sulfurique, 630. — de l'acide phosphorique, 722. — de l'acide phosphoreux, 751. — de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide silicique, 914. — de l'acide borique, 951. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1033 et suivantes.

DEGRÉS SUPÉRIEURS D'OXYDATION DU PLOMB. — Dosage des degrés supérieurs d'oxydation du plomb, 228.

POTASSIUM (KALIUM). — Dosage du potassium, 2.

POTASSE. — Dosage de la potasse, 2. — à l'état de sulfate de potasse, 2. — à l'état de chlorure de potassium, 4. — à l'état de nitrate de potasse, 4. — à l'état de carbonate de potasse, 5. — lorsqu'elle est combinée avec des substances organiques, 6. — dans les sels de potasse en présence des sels ammoniacaux, 7. — à l'état de chlorure double de platine et de potassium, 10. — à l'état d'hydrofluosilicate de potasse, 12. — à l'état de perchlorate de potasse, 13.

Séparation de la potasse et de la soude, 14. — de la lithine, 20. — de la lithine et de la soude, 22. — de la baryte, 23. — de la strontiane, 30. — de la chaux, 40. — de la magnésie, 52. — de la magnésie et des oxydes alcalino-terreux, 59. — de l'alumine, 74. — de l'alumine, de la magnésie et de la chaux, 74. — de la glucine, 80. — de la thiorine, 82. — de l'yttria, 87. — de la terbine, 88. — de l'erbine, 88. — des oxydes du cerium, 93. — de l'oxyde de lanthane, 97. — de l'oxyde de didyme, 99. — de la zircone, 102. — du protoxyde de manganèse, 160. — du sesquioxyde de fer, 154. — du protoxyde de manganèse, de l'alumine, de la chaux et du sesquioxyde de fer, 155. — de l'oxyde de zinc, 176. — de l'oxyde de cobalt, 195. — de l'oxyde de nickel, 215. — de l'oxyde de calcium, 216. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de bismuth, 242. — du sesquioxyde d'uranium, 252. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 267. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes du mercure, 304. — de l'oxyde de rhodium, 312. — du protoxyde de palladium, 319. — de l'oxyde de platine, 349. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 402. — des acides de l'antimoine, 430. — de l'acide titanique, 454. — de l'acide tantalique, 466. — de l'acide hyponiobique, 476. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 488. — de l'acide molybdique, 497. — de l'acide vanadique, 504. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 524. — des acides de l'arsenic, 559. — des acides du tellure, 597. — des acides du selenium, 613. — de l'acide sulfurique, 640. — de l'acide phosphorique, 746. — de l'acide phosphoreux et de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide silicique dans les combinaisons qui sont décomposées par les acides, 842. — dans les combinaisons qui ne sont pas décomposées par les acides, 852. — Séparation de la potasse et de l'acide borique, 943. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1085 et suivantes. — du rubidium, 1208. — du césium, 1209.

Dosage de la potasse dans la cendre des substances organiques, 289. — dans les eaux minérales, 1125 et suivantes.

RHODIUM. — Dosage du rhodium, 306.

Séparation du rhodium et du cuivre, 310. — du fer, 311. — des oxydes alcalins, 312. — de l'iridium, 323. — de l'osmium, des autres métaux, et surtout du rhodium et du ruthenium, 331. — du platine, de l'osmium de l'iridium, du palladium, du ruthenium, du cuivre et du fer : analyse des minerais de platine que l'on trouve dans la nature, 350.

RUBIDIUM. — Séparation du rubidium et du potassium, 1208. — du sodium, 1208 — du césium, 1209.

RUTHENIUM. — Dosage du ruthenium, 325.

Séparation du ruthénium et des autres métaux, 327 et 1218. — de l'osmium, des autres métaux, et surtout de l'iridium et du rhodium, 331 et 1218. — du platine, de l'osmium, de l'iridium, du palladium, du rhodium, du cuivre et du fer : analyse des minerais de platine que l'on trouve dans la nature, 350.

SELENIUM. — Dosage du selenium, 598. — à l'état de sulfure de selenium, 600. — par la transformation en séléniocyanure de potassium et la séparation du selenium des dissolutions de ce composé, 601. — par la calcination avec un carbonate alcalin dans une atmosphère de gaz hydrogène et par la séparation du selenium des dissolutions des séléniures alcalins au moyen d'un courant d'air atmosphérique, 602.

Séparation du selenium et des métaux au moyen du gaz chlore, 614. — Séparation du selenium et du tellure, 611. — de l'arsenic, 610. — de l'antimoine, 611. — de l'étain, 614. — du soufre, 637. — du chlore, 791. — du carbone, 974.

ACIDE SÉLÉNIEUX. — Dosage de l'acide sélénieux, 598. — à l'état de sulfure de selenium, 600. — par la transformation en séléniocyanure de potassium et la séparation du selenium des dissolutions de ce composé, 601. — par la calcination avec un carbonate alcalin dans une atmosphère de gaz hydrogène et par la séparation du selenium des dissolutions des séléniures alcalins au moyen d'un courant d'air atmosphérique, 602.

Séparation de l'acide sélénieux et de l'oxyde de chrome, 605. — des oxydes de l'uranium, 605. — de l'oxyde de nickel, 605. — de l'oxyde de cobalt, 605. — de l'oxyde de zinc, 605. — de l'oxyde de fer, 605. — du protoxyde de manganèse, 605. — de l'oxyde de cuivre, 607. — de l'oxyde de bismuth, 607. — de l'oxyde de cadmium, 607. — de l'oxyde d'argent, 607. — des oxydes du mercure, 608. — de l'oxyde de plomb, 609. — des oxydes de l'antimoine, 610. — des acides de l'arsenic, 611. — des acides du tellure, 611. — des oxydes terreux, 612. — des oxydes alcalins, 613. — de l'acide séléniue, 614. — de l'acide sulfurique, 669. — de l'acide phosphorique, 719.

ACIDE SÉLÉNIQUE. — Dosage de l'acide sélénie, 603. — à l'état de sulfure de selenium, 600. — par la transformation en séléniocyanure de potassium et la séparation du selenium des dissolutions de ce composé, 601. — par la calcination avec un carbonate alcalin dans une atmosphère de gaz hydrogène et par la séparation du selenium des dissolutions des séléniures alcalins au moyen d'un courant d'air atmosphérique, 602.

Séparation de l'acide sélénie et de l'oxyde de chrome, 605. — des oxydes de l'uranium, 605. — de l'oxyde de nickel, 605. — de l'oxyde de cobalt, 605. — de l'oxyde de zinc, 605. — de l'oxyde de fer, 605. — du protoxyde de manganèse, 605. — de l'oxyde de cuivre, 607. — de l'oxyde de bismuth, 607. — de l'oxyde de cadmium, 607. — de l'oxyde d'argent, 607. — des oxydes du mercure, 608. — de l'oxyde de plomb, 609. — des oxydes de l'antimoine, 610. — des acides de l'arsenic, 611. — des acides du tellure, 611. — des oxydes terreux, 612. — des oxydes alcalins, 613. — de l'acide sélénieux, 614. — de l'acide sulfurique, 669 et 1224. — de l'acide phosphorique, 719.

SILICIUM. — Séparation du silicium et du fluor, 883. — Séparation du fluorure de silicium et des fluorures métalliques, 886. — Séparation du silicium, du carbone et du fer, 983.

ACIDE SILICIQUE. — Dosage de l'acide silicique, 840. — dans les combinaisons qui peuvent être décomposées par les acides, 842. — dans les combinaisons qui ne peuvent pas être décomposées par les acides : décomposition de ces combinaisons au moyen des carbonates alcalins, 852. — Dosage des oxydes alcalins dans les combinaisons de l'acide silicique, 857. — Décompositions des silicates au moyen du nitrate de baryte, 857. — au moyen du carbonate de baryte, 859. — au moyen de la chaux, 862. — au moyen du spath-fluor, 865. — au moyen de l'acide fluorhydrique, 866. — au moyen du fluorure d'ammonium, 869. — au moyen de l'hydrate de potasse ou de l'hydrate de soude à une température rouge-blanc, 870. — au moyen du bisulfate de potasse et de l'acide sulfurique, 872. — Essai

- de l'acide silicique provenant de la décomposition des substances silicatées, 873. — Dosage de l'eau et des autres substances contenues dans les combinaisons silicatées, 877.
- Séparation du chlore dans les silicates, 881. — du fluor et du silicium, 883. — des fluorures métalliques et du fluorure de silicium : analyse des hydrofluosilicates, 886. — Séparation des fluorures et des silicates, 889. — des fluorures et des chlorures dans les combinaisons silicatées, 896. — de l'acide phosphorique et du fluor dans les combinaisons silicatées, 899. — de l'acide sulfurique et du soufre dans les combinaisons silicatées, 902. — de l'oxyde de chrome dans les combinaisons silicatées, 904. — de l'acide silicique et de l'acide vanadique, 905. — de l'acide vanadique et de l'acide phosphorique, 906. — de l'acide tungstique, 906. — des acides du niobium et du tantale, 906. — de l'acide titanique dans les silicates, 907. — du bioxyde d'étain dans les combinaisons silicatées, 914. — du bioxyde de cuivre dans les combinaisons silicatées, 914. — de l'oxyde de plomb dans les combinaisons silicatées, 914. — Détermination des quantités respectives de protoxyde de fer et de sesquioxyde de fer, lorsque ces deux oxydes existent ensemble dans les combinaisons silicatées, 915. — Séparation de la zircone dans les combinaisons silicatées, 916. — du protoxyde de cerium dans les combinaisons silicatées, 920. — de l'yttria dans les combinaisons silicatées, 920. — de la thorine dans les combinaisons silicatées, 921. — de la glucine dans les combinaisons silicatées, 921. — de la baryte dans les combinaisons silicatées, 921.
- Séparation des substances silicatées les unes des autres lorsqu'elles sont mélangées : analyse des roches et des pierres météoriques, 922. — analyse de la terre arable, 934.
- Séparation de l'acide silicique et du carbone, 959. — de l'acide borique, 955.
- Détermination de l'acide silicique dans la cendre des substances organiques, 989 et suivantes. — dans les eaux minérales, 1185 et suivantes.

SODIUM (NATRIUM). — Dosage du sodium, 13.

SOUDE. — Dosage de la soude, 13.

- Séparation de la soude et de la potasse, 14. — de la lithine, 22. — de la lithine et de la potasse, 23. — de l'oxyde de rubidium, 1208. — de l'oxyde de cæsium, 1209. — de la baryte, 25. — de la strontiane, 30. — de la chaux, 40. — de la magnésie, 52. — de l'alumine, 74. — de l'alumine, de la magnésie et de la chaux, 74. — de la glucine, 80. — de la thorine, 82. — de l'yttria, 87. — des oxydes du cerium, 93. — de la zircone, 102. — du protoxyde de manganèse, 130. — du sesquioxyde de fer, 154. — du sesquioxyde de fer, du protoxyde de manganèse, de l'alumine, de la magnésie et de la chaux, 155. — de l'oxyde de zinc, 176. — de l'oxyde de cobalt, 196. — de l'oxyde de nickel, 215. — de l'oxyde de cadmium, 216. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de bismuth, 242. — des oxydes de l'uranium, 252. — de l'oxyde de cuivre, 217. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes du mercure, 304. — de l'oxyde de rhodium, 312. — du protoxyde de palladium, 314. — de l'oxyde de platine, 349. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 402. — des oxydes de l'antimoine, 430. — de l'acide titanique, 451. — de l'acide tantanique, 466. — de l'acide hyponio-bique, 470. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 488. — de l'acide molybdique, 497. — de l'acide vanadique, 504. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 524. — des acides de l'arsenic, 559. — des acides du tellure, 597. — des acides du selenium, 613. — de l'acide sulfurique, 640. — de l'acide phosphorique, 746. — de l'acide phosphoreux, 751. — de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide silicique dans les combinaisons qui sont décomposées par les acides, 482. — de l'acide silicique dans les combinaisons qui ne sont pas décomposées par les acides, 852. — de l'acide borique, 943. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1085 et suivantes.
- Dosage de la soude dans la cendre des substances organiques, 989 et suivantes. — dans les eaux minérales, 1125 et suivantes.

SOUFRE. — Dosage du soufre, 616 et 1224.

Séparation du soufre et des autres substances en général et des substances combustibles en particulier, 616 et 1224. — des métaux en général, 628. — du cuivre, 628. — du cadmium, 628. — du nickel, 628. — du cobalt, 628. — du zinc, 628. — du fer, 628. — du manganèse, 628. — du plomb, 630. — du bismuth, 630. — de l'argent, 632. — du mercure, 632. — de l'or, 632. — de l'étain, 633. — du titane, 633. — du tantale, 633. — du niobium, 633. — de l'antimoine, 634. — de l'arsenic, 634. — du tellure, 635. — du selenium, 637 et 1224. — du tellure et du selenium, 639. — des métaux alcalins et terreux : analyse des sulfures solubles, 640. — Séparation du soufre et de la plupart des métaux au moyen du gaz chlore dans les combinaisons sulfurées complexes, 646. — Séparation des sulfures et des séléniures, 657. — Séparation du soufre dans les combinaisons des sulfures métalliques avec les oxydes métalliques, 457. — Séparation des sulfures et des sulfates, 666. — des hyposulfites, 683. — Séparation du soufre et du chlore, 789. — Séparation du soufre dans les combinaisons silicatées, 902. — Séparation du soufre et du carbone, 965. — du carbone et du nitre : analyse de la poudre à tirer, 969. — du carbone et du fer, 974. — de l'hydrogène, 1177.

Dosage du soufre dans les eaux minérales, 1146. — dans les substances organiques, 965.

ACIDE HYPOSULFUREUX. — Dosage de l'acide hyposulfureux, 681 et 686.

Séparation des hyposulfites et des sulfures, 683. — des sulfates, 685. — des autres acides du soufre, 689.

Dosage de l'acide hyposulfureux dans les eaux minérales, 1150.

ACIDE TRITHIONIQUE. — Dosage de l'acide trithionique, 686.

ACIDE TÉTRATHIONIQUE. — Dosage de l'acide tétrathionique, 686.

ACIDE PENTATHIONIQUE. — Dosage de l'acide pentathionique, 686.

ACIDE SULFUREUX. — Dosage de l'acide sulfureux, 674. — dans un mélange gazeux, 677.

Séparation de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, 678. — des autres acides du soufre, 689.

ACIDE HYPOSULFURIQUE. — Dosage de l'acide hyposulfurique, 679.

Séparation de l'acide hyposulfurique et de l'acide sulfurique, 680. — des autres acides du soufre, 689.

ACIDE SULFURIQUE. — Dosage de l'acide sulfurique, 660.

Séparation de l'acide sulfurique libre et de l'acide sulfurique en combinaison avec les bases fixes, 665. — Séparation des sulfates et des sulfures, 666. — Séparation de l'acide sulfurique et de l'acide sélénieux, 669. — de l'acide séléinique, 669 et 1224. — de l'acide arsénieux, 670. — de l'acide arsénique, 670. — de l'acide vanadique et de l'oxyde de vanadium, 671. — de l'acide chromique, 671. — de l'acide molybdique, 673. — du bioxyde d'étain, 674. — de l'acide hyposulfurique, 680. — de l'oxyde d'éthyle (acide sulfovinique), 492. — de l'acide sulfurique, 678. — de l'acide hyposulfureux, 683. — des autres acides du soufre, 689. — de l'acide phosphorique, 717. — des combinaisons du fluor, 775. — de l'acide silicique, 902.

Détermination de l'acide sulfurique dans la cendre des substances organiques, 989 et suivantes. — dans les eaux minérales, 1125 et suivantes.

HYDROGÈNE SULFURÉ. — Dosage de l'hydrogène sulfuré, 1177. — dans les eaux minérales, 1146.

Séparation de l'hydrogène sulfuré et des autres gaz, 1177.

STRONTIUM. — Dosage du strontium, 26.

STRONTIANE. — Dosage de la strontiane, 26.

Séparation de la strontiane et de la baryte, 27. — des oxydes alcalins, 30. — de la chaux, 35. — de la chaux et de la baryte, 40. — de la magnésie, 51. — de la magnésie et de la baryte, 51. — de la magnésie, de la baryte et de la chaux.

51. — de la magnésio, de la baryte, de la chaux et des oxydes alcalins, 59. — de l'alumine, 73. — de la glucine, 80. — de l'yttria, 87. — des oxydes du cerium, 93. — de la zircone, 102. — du protoxyde de manganèse, 129. — de l'oxyde de fer, 146. — de l'oxyde de zinc, 176. — de l'oxyde de cobalt, 196. — de l'oxyde de nickel, 215. — de l'oxyde de cadmium, 216. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de bismuth, 242. — des oxydes de l'uranium, 250. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 267. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes du mercure, 304. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 402. — des oxydes de l'antimoine, 429. — de l'acide titanique, 450. — de l'acide tantalique, 465. — de l'acide hyponiobique, 475. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 487. — de l'acide molybdique, 497. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 521. — des acides de l'arsenic, 557. — des acides du tellure, 596. — des acides du selenium, 612. — de l'acide sulfurique, 640. — de l'acide phosphorique, 745. — de l'acide hypophosphoreux, 751. — de l'acide phosphoreux, 751. — de l'acide silicique, 921. — de l'acide borique, 949. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1089 et suivantes.

Détermination de la strontiane dans les eaux minérales, 1132.

TANTALE. — Séparation du tantale et du chlore, 196.

ACIDE TANTALIQUE. — Dosage de l'acide tantalique, 452.

Séparation de l'acide tantalique des oxydes métalliques et des oxydes terreux, 458. — de l'acide titanique, 461. — du protoxyde de mercure, 461. — de l'oxyde d'argent, 462. — du bioxyde de cuivre, 462. — des oxydes de l'uranium, 462. — des oxydes du fer, 463. — des oxydes du manganèse, 463. — de la zircone, 464. — de l'yttria, 464. — des oxydes du cerium, 464. — de la glucine, 464. — de l'alumine, 464. — de la magnésio, 465. — de la chaux, 465. — de la baryte, 465. — des oxydes alcalins, 466. — de l'acide hyponiobique, 472. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 485. — de l'acide silicique, 906.

TELLURE. — Dosage du tellure, 580. — à l'état de sulfure de tellure, 583. — dans ses combinaisons oxydées par la réduction au moyen du cyanure de potassium, 584. — dans ses combinaisons oxydées par la fusion avec les carbonates alcalins dans une atmosphère de gaz hydrogène et la réduction à l'état de tellure métallique, 588. — dans ses combinaisons oxydées par l'évaporation de leurs dissolutions, 590.

Séparation du tellure et des autres métaux, 597. — de l'or, 594. — de l'antimoine, 597. — de l'étain, 597. — de l'arsenic, 597. — du selenium, 611. — du soufre, 635. — du soufre et du selenium, 639. — du chlore, 792.

ACIDE TELLUREUX. — Dosage de l'acide tellureux, 580. — à l'état de sulfure de tellure, 583. — par la réduction au moyen du cyanure de potassium, 584. — par la fusion avec les carbonates alcalins dans une atmosphère de gaz hydrogène et la réduction à l'état métallique, 588. — par l'évaporation de ses dissolutions, 590.

Séparation de l'acide tellureux et de l'oxyde de chrome, 591. — de l'oxyde d'uranium, 591. — de l'oxyde de nickel, 591. — de l'oxyde de cobalt, 591. — de l'oxyde de zinc, 591. — de l'oxyde de fer, 591. — de l'oxyde de manganèse, 591. — de l'oxyde de cuivre, 592. — de l'oxyde de bismuth, 592. — de l'oxyde de cadmium, 592. — de l'oxyde d'argent, 593. — des oxydes du mercure, 593. — de l'oxyde d'or, 594. — de l'oxyde de plomb, 595. — des oxydes d'antimoine, 596. — des acides de l'arsenic, 596. — des oxydes alcalins, 597. — des acides du selenium, 611. — de l'acide phosphorique, 719.

ACIDE TELLURIQUE. — Dosage de l'acide tellurique, 580. — à l'état de sulfure de tellure, 583. — par la réduction au moyen du cyanure de potassium, 584. — par la fusion avec les carbonates alcalins dans une atmosphère de gaz hydrogène et la réduction à l'état métallique, 588. — par l'évaporation de ses dissolutions, 590. — au moyen de l'oxyde d'argent, 590.

Séparation de l'acide tellurique et de l'oxyde de chrome, 591. — de l'oxyde d'ura-

niurn, 591. — de l'oxyde de nickel, 591. — de l'oxyde de cobalt, 591. — de l'oxyde de zinc, 591. — de l'oxyde de fer, 591. — de l'oxyde de manganèse, 591. — de l'oxyde de cuivre, 592. — de l'oxyde de bismuth, 592. — de l'oxyde de cadmium, 592. — de l'oxyde d'argent, 593. — des oxydes du mercure, 593. — de l'oxyde de plomb, 595. — des oxydes de l'antimoine, 596. — des acides de l'arsenic, 596. — des oxydes alcalins, 597. — des acides du selenium, 611. — de l'acide phosphorique, 719.

TERBIUM. — Dosage du terbium, 87.

TERBINE. — Dosage de la terbine, 87.

Séparation de la terbine et de l'yttria, 88. — des autres bases, 88. — de l'erbine, 88. — des oxydes de cerium, 90.

THORIUM. — Dosage du thorium, 80.

THORINE. — Dosage de la tharine, 80 et 1210.

Séparation de la tharine et des autres bases, 1211. — de la glucine, 82. — de l'alumine, 82. — de la magnésie, 82. — de la chaux, 82. — des oxydes alcalins, 82. — du protoxyde de manganèse, 121. — du sesquioxyde de fer, 147. — de l'oxyde de zinc, 173. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 267. — de l'acide silicique, 921.

TITANE. — Séparation du titane et du soufre, 638. — du chlore, 794. — du chlore et du soufre, 794.

OXYDE DE TITANE. — Dosage de l'oxyde de titane, 431.

ACIDE TITANIQUE. — Dosage de l'acide titanique, 432.

Séparation de l'acide titanique et des oxydes de l'antimoine, 438. — des oxydes de l'étain, 438. — des oxydes du mercure, 440. — de l'oxyde d'argent, 440. — de l'oxyde de cuivre, 440. — de l'oxyde de bismuth, 440. — de l'oxyde de plomb, 440. — de l'oxyde de cadmium, 440. — de l'oxyde de cobalt, 441. — de l'oxyde de zinc, 441. — de l'oxyde de manganèse, 441. — de l'oxyde de fer, 441. — de la zircone, 447. — des oxydes du cerium, 448. — de l'yttria, 449. — de la glucine, 449. — de l'alumine, 449. — de la magnésie, 449. — de la chaux, 449. — de la strontiane, 450. — de la baryte, 450. — des oxydes alcalins, 451. — de l'acide tantalique, 461. — de l'acide hyponiobique, 473. — de l'acide tungstique, 486. — de l'acide molybdique, 493. — des acides de l'arsenic, 550. — des acides du tellure, 583 et suivantes. — des acides du selenium, 600 et suivantes. — de l'acide phosphorique, 722. — de l'acide silicique, 907. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes.

TUNGSTÈNE (WOLFRAMIUM). — Séparation du tungstène et du chlore, 799 et 1224. — du nitrogène, 1079.

OXYDE DE TUNGSTÈNE. — Dosage de l'oxyde de tungstène, 488.

Séparation de l'oxyde de tungstène et de l'acide tungstique, 488. — de la soude, 488.

ACIDE TUNGSTIQUE. — Dosage de l'acide tungstique, 478.

Séparation de l'acide tungstique et des oxydes métalliques proprement dits, 479. — de l'acide tantalique, 484. — de l'acide hyponiobique, 485. — de l'acide titanique, 486. — du bioxyde d'étain, 486. — des oxydes terreux, 487. — des oxydes alcalins, 488 et 1222. — de l'oxyde de tungstène, 488. — de l'acide molybdique, 493. — de l'acide chromique, 508. — de l'acide silicique, 906.

URANIUM. — Dosage de l'uranium, 243.

PROTOXYDE D'URANIUM. — Dosage du protoxyde d'uranium, 244.

SESQUIOXYDE D'URANIUM. — Dosage du sesquioxyde d'uranium, 243.

Séparation des oxydes de l'uranium et des autres oxydes, 1214 et 1216. — de l'oxyde de bismuth, 245. — de l'oxyde de plomb, 245. — de l'oxyde de cadmium,

245. — de l'oxyde de nickel, 245. — de l'oxyde de cobalt, 245. — de l'oxyde de zinc, 245. — des oxydes du fer, 247. — du protoxyde de manganèse, 248. — de la zirconie, 248 et 4217. — des oxydes du cerium, 248. — de l'oxyde de lanthane, 248. — de l'oxyde de didyme, 248. — de l'yttria, 249. — de la thorine, 249 et 4217. — de la glucine, 249. — de l'alumine, 250. — de la magnésie, 250. — de la chaux, 250. — de la strontiane, 250. — de la baryte, 250. — des oxydes alcalins, 250. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 267. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes du mercure, 304. — des oxydes de l'étain, 397. — des oxydes de l'antimoine, 428. — de l'acide tantalique, 462. — de l'acide hyponiobique, 474. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide molybdique, 494. — de l'acide vanadique, 499. — des acides de l'arsenic, 550. — des acides du tellure, 591. — des acides du selenium, 605. — de l'acide sulfurique, 628 et suivantes. — de l'acide phosphorique, 721. — de l'acide phosphoreux, 751. — de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide carbonique, 1018 et suivantes. — de l'acide nitrique, 1085 et suivantes.

VANADIUM. — Dosage du vanadium, 498.

Séparation du vanadium et du fer, 499.

OXYDE DE VANADIUM. — Dosage de l'oxyde de vanadium, 498.

ACIDE VANADIQUE. — Dosage de l'acide vanadique, 498.

Séparation de l'acide vanadique et des oxydes métalliques, 499. — de l'oxyde de plomb, 502. — de la baryte, 503. — des oxydes alcalins, 504. — de l'acide chromique, 509. — de l'acide sulfurique, 671. — de l'acide phosphorique, 721. — de l'acide silicique, 905. — de l'acide silicique et de l'acide phosphorique, 906.

WOLFRAMIUM. — Voy. TUNGSTÈNE.

YTTRIUM. — Dosage de l'yttrium, 83.

YTTRIA. — Dosage de l'yttria, 83.

Séparation de l'yttria et de la thorine, 84. — de la glucine, 84. — de l'alumine, 86. — de la magnésie, 87. — de la chaux, 87. — de la strontiane, 87. — de la baryte, 87. — des oxydes alcalins, 87. — de la terbine, 88. — de l'erbine, 88. — des oxydes du cerium, 90. — de l'oxyde de lanthane, 97. — de l'oxyde de didyme, 99. — de la zirconie, 100. — du protoxyde de manganèse, 120. — de l'oxyde de fer, 146. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 267. — de l'acide titanique, 449. — de l'acide tantalique, 464. — de l'acide hyponiobique, 475. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide phosphorique, 729. — de l'acide silicique, 920.

ZINC. — Dosage du zinc, 163.

Séparation du zinc et du fer, 167. — du manganèse, 170. — du cobalt, 183. — du nickel, 208. — du cadmium, 216. — du plomb, 230. — du bismuth, 242. — du cuivre, 264 et 267. — de l'argent, 277 et 278. — du mercure, 304. — de l'or, 372. — de l'étain, 398. — de l'antimoine, 423 et 428. — de l'arsenic, 540. — du tellure, 591. — du selenium, 605. — du soufre, 628.

OXYDE DE ZINC. — Dosage de l'oxyde de zinc, 163. — par méthode volumétrique, 4213.

Séparation de l'oxyde de zinc et du sesquioxyde de fer, 167. — du protoxyde de fer, 170. — du protoxyde de manganèse, 170. — de la zirconie, 172. — des oxydes du cerium, 172. — de l'oxyde de lanthane, 172. — de l'oxyde de didyme, 172. — de la thorine, 173. — de la glucine, 173. — de l'alumine, 173. — de la magnésie, 174. — de la chaux, 175. — de la strontiane, 176. — de la baryte, 176. — des oxydes alcalins, 176. — de l'oxyde de cobalt, 183. — de l'oxyde de nickel, 208. — de l'oxyde de cadmium, 216. — de l'oxyde de plomb, 230. — de l'oxyde de bismuth, 242. — des oxydes de l'uranium, 245. — de l'oxyde de cuivre, 264 et 267. — de l'oxyde d'argent, 277. — des oxydes du mercure, 304. — de l'oxyde d'or, 372. — des oxydes de l'étain, 398. — des oxydes de l'antimoine, 423 et 428. — de l'acide titanique, 441. — de l'acide tantalique, 458.

— de l'acide hyponiobique, 472. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide tungstique, 479. — de l'acide molybdique, 494. — de l'acide vanadique, 499. — de l'oxyde de chrome et de l'acide chromique, 513. — des acides de l'arsenic, 540. — des acides du tellure, 591. — des acides du selenium, 605. — de l'acide sulfurique, 628. — de l'acide phosphorique, 726. — de l'acide phosphoreux, 751. — de l'acide hypophosphoreux, 753. — de l'acide borique, 951. — de l'acide oxalique, 1007 et suivantes. — de l'acide carbonique, 1018. — de l'acide nitrique, 1085 et suivantes.

ZIRCONIUM. — Dosage du zirconium, 99.

ZIRCONÈ. — Dosage de la zircone, 99.

Séparation de la zircone et des oxydes du cerium, 100. — de l'yttria, 100. — de la thorie, 101. — de la glucine, 101. — de l'alumine, 101. — de la magnésie, 102. — des oxydes alcalino-terreux, 102. — des oxydes alcalins, 102. — du protoxyde de manganèse, 119. — du sesquioxyde de fer, 143. — de l'oxyde de zinc, 172. — de l'oxyde de plomb, 230. — des oxydes de l'uranium, 248. — de l'oxyde de cuivre, 267. — de l'acide titanique, 447. — de l'acide tantalique, 464. — de l'acide hyponiobique, 475. — de l'acide niobique, 477. — de l'acide silicique, 916.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.